

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences
de l'Université de Paris

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul FELENBOK

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude du spectre moléculaire des radicaux
OH et OD.

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 19 Juin 1963 devant la commission d'examen.

MM. SCHATZMAN

Président.

FREYMANN

LENNUIER

} *Examineurs.*

ÉDITIONS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

15, Quai Anatole-France

PARIS 7^e

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences
de l'Université de Paris

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul FELENBOK

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude du spectre moléculaire des radicaux
OH et OD.

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 19 Juin 1963 devant la commission d'examen.

MM. SCHATZMAN

Président.

FREYMANN

LENNUIER

} *Examineurs.*

ÉDITIONS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

15, Quai Anatole-France

PARIS 7^e



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	SCHATZMAN	T Astrophysique.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.	TERMIER	T Paléontologie stratigraphique.
GRASSÉ	T Évolution des êtres organisés.	ZAMANSKY	T Mathématiques générales.
PRÉVOST	T Chimie organique.	LENNUIER	T Physique (M. G. P.).
WYART	T Minéralogie et Cristallographie.	RIZET	T Génétique.
TEISSIER	T Zoologie.	ROUTHIER	T Géologie appliquée.
MANGENOT	T Biologie végétale (Orsay).	M ^{me} TONNELAT	T Physique théorique.
AUGER	T Physique quantique et Relativité.	DIXMIER	T Mathématiques (M. P. C.).
MONNIER	T Physiologie générale.	SOUCHAY	T Chimie générale.
PIVETEAU	T Paléontologie.	AIGRAIN	T Électrotechnique générale.
ROCARD	T Physique (E. N. S.).	BRUSSET	T Chimie systématique.
CARTAN	T Mathématiques (E. N. S.).	M. LÉVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
LAFFITTE	T Chimie générale.	M ^{me} CHAIX	T Chimie biologique.
L'AVARD	T Géométrie supérieure.	M ^{me} HUREL-PY	T Biologie végétale (P. C. B.).
COULOMB	T Physique du globe.	PIAUX	T Chimie (M. P. C.).
M ^{me} COUSIN	T Biologie animale (S. P. C. N.).	BRUN	T Mécanique théorique des fluides.
CHRÉTIEN	T Chimie minérale.	LEDERER	T Chimie biologique.
DRACH	T Zoologie.	M ^{me} DUBREIL	T Mathématique (Agrégation).
KASTLER	T Physique (E. N. S.).	M ^{me} LELONG	T Mathématiques II (E. N. S.).
ÉPHRUSSI	T Génétique.	BELLAIR	T Géologie (S. P. C. N.).
RIVIÈRE	T Géologie S. P. C. N. et Sédim.	COTTE	T Physique électricité.
GAUTHERET	T Biologie végétale (P. C. B.).	DUBOIS J. E.	T Chimie organique.
LUCAS R.	T Recherches physiques.	LAMOTTE	T Zoologie (E. N. S.).
THOMAS A.	T Biologie cellulaire.	MICHEL A.	T Chimie minérale (Orsay).
ARNULF	T Optique appliquée.	OLMER	T Énergie électrique générale.
MORAND	T Physique enseignement.	ROUAULT	T Électricité (Orsay).
SOLEILLET	T Physique (P. C. B.).	GAUTHIER	T Mécanique appliquée.
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides.	BARCHWITZ	T Chimie physique.
DANJON	T Astronomie.	BROSSEL	T Physique atomique.
PETIT	T Biologie maritime.	BUSER	T Physique comparée.
QUENEY	T Météorologie et Dynamique atmosphérique.	CAMUS	T Physiologie végétale (B. M. P. V.).
GALLIEN	T Embryologie.	CASTAING	T Physique II Thermod. (Orsay).
EICHORN	T Botanique.	CURIEN	T Minéralographie et Cristallographie.
DE CUGNAC	T Biologie végétale (S. P. C. N.).	MOYSE	T Physiologie végétale (Orsay).
M ^{me} CAUCHOIS	T Chimie physique.	NOIROT	T Évolution des êtres organiques.
THELLIER	T Physique du globe.	PANNETIER	T Chimie générale (Orsay).
L'HÉRITIER	T Biologie générale (Orsay).	POSSOMPES	T Zoologie.
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay).	PULLMANN	T Chimie quantique.
PONCIN	T Mécanique générale.	TEILLAC	T Physique nucléaire et Radioactivité.
DUBREIL	T Arithmétique et Théorie des nombres.	TONNELAT	T Biologie physico-chimique.
QUELET	T Chimie organique.	VILLE	T Économétrie.
CAGNIARD	T Géophysique appliquée.	WILLEMART	T Chimie (P. C. B.).
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire.	DODE	T Chimie (Orsay).
CUVILLIER	T Micropaléontologie.	FREYMANN	T Recherches physiques.
JUNG	T Pétrographie.	GUINOCHET	T Biologie végétale (S. P. C. N.) (Orsay).
TRILLAT	T Microscopie et Diffraction électronique.	ROLLET	T Chimie minérale.
WEMANN	T Chimie organique et structurale.	M ^{me} JOSIEN	T Chimie (S. P. C. N.).
JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et Théorie des groupes.
VASSY	T Physique de l'atmosphère.	ARNOULT	T Électronique (Orsay).
DESTOUCHES	T Théories physiques.	CHAPELLE	T Physique (Orsay).
AMIEL	T Chimie générale.	DELANGE	T Mathématiques I (Orsay).
HOCART	T Minéralogie et Cristallographie.	DENY	T Mathématiques générales (Orsay).
J.-P. MATHIEU	T Physique Optique.	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides.
COUTEAUX	T Biologie animale (P. C. B.).	LUCAS G.	T Géologie.
MAY	T Zoologie (Orsay).	ALLARD	T Chimie physique.
CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie.	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales.
FELDMANN	T Biologie végétale marine.	BRICARD	T Météorologie et Physique de l'atmosphère.
GUINIER	T Physique des Solides (Orsay).	M ^{me} ALBE-FES-	
JOST	T Physiologie comparée.	SARD	T Psychophysiologie.
FORTET	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FRIEDEL	T Physique des Solides (Orsay).
SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral.	M. JULIA	T Études des molécules naturelles complexes.
CHOUARD	T Physiologie végétale.	LENDER	T Biologie Animale (S. P. C. N.) (Orsay).
MALAVARD	T Aviation (Technique aéronautique).	MAGAT	T Physico-chimie des radioéléments.
BRELOT	T Calcul différentiel et intégral.	M ^{me} QUINTIN	T Électrochimie.
NORMANT	T Chimie organique.	MONOD	T Chimie du métabolisme.
BENARD	T Chimie minérale.	BENOIT	T Physiologie animale (Orsay).
BUVAT	T Botanique (E. N. S.).	DE POSSEL	T Analyse numérique.
DUGUE	T Statistiques mathématiques.	CHARLOT	T Chimie analytique.
SOULAIRAC	T Psychophysiologie.	LEMÉE	T Physiologie végétale (B. M. P. V.) (Orsay).
ULRICH	T Physiologie végétale.	GUÉRIN	T Chimie (M. P. C.) (Orsay).
MARÉCHAL	T Optique théorique et appliquée.	CHATELET M.	T Chimie (P. C. B.).
KIRRMANN	T Théories chimiques.	JEAN	T Physique nucléaire (Orsay).
CHADEFAUD	T Botanique.	MATTLER	T Physique (S. P. C. N.).
M ^{me} LE BRETON	T Physiologie de la nutrition.	BERGERARD	T Zoologie (Orsay).
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie.	BERTIN	T Électronique (Orsay).
DEVILLERS	T Anatomie et Histologie comparées.	BOUSSIÈRES	T Chimie des radioéléments (Orsay).
EHRESMANN	T Topologie algébrique.	M ^{me} COUTURE	T Thermodynamique et Mécanique physique.
FRANÇON	T Physique (S. P. C. N.).	ELLENBERGER	T Géologie des grandes régions du globe.
GLANGEAUD	T Géographie physique et Géologie dynamique.	FRANC	T Biologie animale (P. C. B.).
GODEMENT	T Mathématiques (M. P. C.).	SCHNELL	T Botanique tropicale (Orsay).
PISOT	T Techniques mathématiques de la physique.	STOLKOWSKI	T Physiologie générale.
ROCH	T Géologie.	ACHER	T Chimie biologique (Orsay).

BAUDOUIN Biologie animale (P. C. B.).
 BEAUMONT Biologie animale (S. P. C. N.).
 BLAMONT Géophysique ionosphère.
 BOURREAU Botanique.
 CURIE D. T Physique (M. G. P.).
 DURAND-DELGA Géologie.
 FRÉON Chimie organique (Orsay).
 HELLER T Physiologie végétale.
 TORTRAT T Calcul des probabilités.
 CAILLEUX T Géologie (S. P. C. N.).
 MAGNAN T Physique (S. P. C. N.).
 DAUDEL T Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie
 T théorique et à la Physique nucléaire.
 M^{me} FOURCROY T Biologie végétale (S. P. C. N.).
 M^{me} CHOQUET
 BRUHAT Mécanique analytique et Mécanique céleste.
 M^{me} VEIL Physiologie générale.
 WOLFF T Microbiologie.
 SIESTRUNCK Mécanique physique et expérimentale.
 LACOMBE T Métallurgie des métaux nucléaires.
 BROCHARD T Physique (P. C. B.) (Orsay).
 CABANNES T Mécanique générale.
 LESIEUR T Mathématiques I (Orsay).
 MAZET T Mécanique générale (Orsay).
 CAIHE T Géographie physique et Géologie dynamique.
 COMOLET T Mécanique des fluides.
 CORABEUF Physiologie animale (Orsay).
 DELLOUE Physique de l'exosphère.
 GORENFLOT T Botanique II (Orsay).
 HOUILLON Biologie animale (P. C. B.).
 JULIEN J Chimie (S. P. C. N.) (Orsay).
 MALGRANGE Technique Math. de la Physique (Orsay).
 OLIVIER Antropologie.
 NOZERAN Botanique II (Orsay).

BLANC-LAPIERRE T Physique (E. N. S.) (Orsay).
 CHEVAUGEON T Botanique (Orsay).
 KAHANE T Mathématiques (Orsay).
 SAMUEL T Mathématiques (E. N. S.) féminines.
 KOURGANOFF T Astronomie (Orsay).
 THIRY T Mécanique céleste.
 ABELÈS Physique (S. P. S. C. N.).
 AMAT Physique (P. C. B.).
 AUBOIN Géologie.
 M^{me} BENOIT-
 GUEUTAL Physique nucléaire et Radioactivité.
 BOUGIS Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
 BRUHAT T Mathématiques (M. P. C.).
 BRUNN T Géologie historique (Orsay).
 CHABBAL Physique (M. G. P.) (Orsay).
 DEHEUVELS T Mathématique Propédeutique (Orsay).
 D'ESPAIGNAT Physique théorique (Orsay).
 FURON Géologie (S. P. C. N.).
 M^{me} GANS T Génétique.
 GENEVES Biologie végétale (P. C. B.).
 GUILBERT Physique (C. U. S.) (Orléans).
 HUPE Pétrographie.
 HOLLANDE T Biologie générale.
 LIONS T Analyse numérique.
 MAITTE Chimie (P. C. B.).
 MEYER Physique propédeutique.
 NICOLAS Géologie appliquée.
 PANIGEL Biologie générale.
 RAVIER Pétrographie.
 ROSEAU T Mécanique théorique des fluides.
 ROUFINE Électronique.
 SILBER T Chimie (P. C. B.).
 UEBERSFELD T Électronique.
 YVON T Théories physiques.

Secrétaire général R. POULLAIN.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SPECTRE MOLÉCULAIRE DES RADICAUX OH ET OD

par Paul FELENBOK

Observatoire de Meudon, Meudon.

RÉSUMÉ. — Nous avons utilisé divers dispositifs et comparé les résultats obtenus. La source qui favorise l'émission des systèmes fortement excités étudiés ici est une étincelle produite entre une anode en tungstène et une surface d'eau formant cathode. La tension appliquée est de 1500 volts. C'est à la base de l'étincelle, près de la surface d'eau, que le spectre de OH est le plus intense. Il en est de même des raies de OII et des raies d'hydrogène de la série de Balmer.

L'élargissement de H_{β} , par effet Stark nous conduit à admettre une concentration électronique $n_e \simeq 0,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Nous effectuons l'analyse de rotation, à grande dispersion, des bandes (0,6), (0,7), (0,8) et (1,9) pour le système $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ de OH et des bandes (0,8), (0,9), (0,10), (0,11), (1,9) et (1,11) pour le système $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ de OD. Nous mesurons le dédoublement de spin des bandes (0,6), (0,7) et (0,8) de OH et de la bande (0,10) de OD.

Nous observons un arrêt brusque des raies de rotation du système $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ de OH à P(16) et R(14) pour la bande (0,7) et à P(9) et R(7) pour les bandes (1,6) et (1,9). Cet arrêt brusque pourrait être interprété comme une prédissociation par rotation de l'état supérieur. Pour nous en assurer, nous avons tracé les courbes de potentiel effectif et la courbe limite de dissociation de l'état $B^2\Sigma^+$ de OH.

En utilisant l'ordinateur électronique IBM 650 nous effectuons le calcul numérique direct des fonctions d'onde de Morse puis des facteurs de FRANCK-CONDON pour 5 transitions de OH et trois de OD. Ces données sont utilisées pour déterminer les populations relatives des deux niveaux de vibration de l'état $B^2\Sigma^+$ de OH. La valeur obtenue montre qu'il n'y a pas équilibre thermique et que la population du niveau $v = 1$ est due à une recombinaison atomique.

De nouvelles bandes du système $C^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ de OH ont été observées et nous avons analysé la structure de rotation des bandes (0,9) et (1,9).

Nous observons, dans le spectre de OD une émission continue associée à la raie aurorale interdite 5577 Å de OI. Deux bandes non identifiées à 2683 Å dans OH et à 2674 Å dans OD sont également présentes sur nos clichés.

Un spectre extrêmement riche en raies est observé autour de 1850 Å dans OH et OD. Nous avons essayé de l'identifier avec les transitions les plus favorables du système $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$.

ABSTRACT. — We have used a variety of apparatus and compared the results. The source which favours the emission by the highly excited systems studied here is the spark produced between a tungsten anode and the cathode formed by a water surface. The applied tension is 1500 V. The OH spectrum is most intense at the base of the spark, near the water surface. The same is true of the OII lines of the Balmer lines of hydrogen.

From the Stark broadening of H_{β} we were led to deduce an electron density, $n_e \simeq 0.6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

We carried out the rotational analysis at high dispersion, of the bands (0,6), (0,7), (0,8) and (1,9) for the $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ system of OH, and of the bands (0,8), (0,9), (0,10), (0,11), (1,9), (1,11) for the $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ system of OD. We measured the spin doubling of the bands (0,6), (0,7) and (0,8) of OH and of the band (0,10) of OD.

We observed a breaking off of the rotational lines of the $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ system of OH at P(16) and R(14) for the band (0,7) and at P(9) and R(7) for the bands (1,6) and (1,9). This breaking off may be interpreted as due to predissociation, by rotation, of the upper state. To be sure of this, we have drawn the effective potential curves and the limiting curve for dissociation of the $B^2\Sigma^+$ state of OH.

Using an IBM 650 electronic computer we carried out the direct numerical calculation of the Morse wave functions and then of the FRANCK-CONDON factors for five OH and three OD transitions. These data are used to determine the relative populations of the two vibration levels of the $B^2\Sigma^+$ state of OH. The value obtained shows that thermodynamical equilibrium does not hold and that population of the level $v = 1$ is due to atomic recombination.

New bands of the system $C^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ of OH have been observed and we have analysed the rotational structure of the bands (0,9) and (1,9).

In the spectrum of OD we observed a continuous emission associated with the forbidden auroral line of OI at 5577 Å. Two unidentified bands at 2683 Å in OH and at 2674 Å in OD are also present on our spectra. A spectrum which is extremely rich in lines is observed around 1850 Å for OH and OD. We have tried to identify it with the most favourable transitions of the system $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$.

Резюме. — Мы использовали различные приборы и даем сравнение полученных результатов. Источником, содействующим эмиссии из сильно возбужденных систем здесь исследованных, является искра между вольфрамовым анодом и поверхностью воды в роли катода. Было применено напряжение в 1500 в. Спектр он является чаиболее интенсивным в основании искры, вблизи от поверхности воды. То же самое имеет место для линии ОИ и для линий водорода в серии Бальмера.

Расширение линий H_β эффектом Штарка приводит нас к принятию электронной концентрации $n_e \simeq 0,6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Произведен ротационный анализ, при большой дисперсии, полос (0,6), (0,7), (0,8) и (0,9) для системы $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ он и полос (0,8), (0,9), (0,10), (0,11), (1,9) и (1,11) для системы $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ OD. Измерено раздвоение спина полос (0,6), (0,7) и (0,8) он и полосы (0,10) OD.

Мы наблюдаем резкое прекращение ротационных линий системы $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ ОН в P(16) и R(14) для полосы (0,7) и в P(9) и R(7) для полос (1,6) и (1,9). Это резкое прекращение может быть интерпретировано как преддиссоциация вращением высшего состояния. Чтобы убедиться в этом мы построили кривыя эффективного потенциала и предельную кривую диссоциации состояния $B^2\Sigma^+$ ОН.

Используя электронную машину IBM 650 мы производим прямое вычисление волновых функции Морзе, а затем, коэффициентов Франка-Кондона для 5-ти переходов он и 3-х OD. Эти данные использованы для определения относительных населений двух вибрационных уровней состояния $B^2\Sigma^+$ он. Полученное значение показывает, что не существует теплового равновесия и что населения уровня $v = 1$ является результатом атомной рекомбинации.

Были наблюдаены новые полосы системы $C^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ он и мы анализировали ротационную структуру полос (0,9) и (1,9).

Мы наблюдаем в спектре OD непрерывную эмиссию, связанную с запрещенной линией сияния 5577 Å ОI. Две неотожествленные полосы в 2683 Å в ОН и в 2674 Å в OD имеются также на наших снимках.

Исключительно богатый линиями спектр наблюдаем около 1850 Å в ОН и OD. Мы попытались отождествить его с самыми благоприятными переходами системы $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$.

INTRODUCTION

L'hydrogène et l'oxygène étant parmi les éléments les plus abondants du cosmos, il en résulte que leurs combinaisons doivent être également abondantes. La combinaison principale et stable est $H_2O.OH$ peut résulter soit de la décomposition de H_2O , soit de la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène.

On observe effectivement H_2O dans l'atmosphère terrestre (bandes d'absorption atmosphériques). OH est observé en absorption dans le spectre du soleil ; il est probable qu'il existe également dans tous les spectres des étoiles froides mais, la région où se forme la bande (0,0) du système A-X se trouve presque à la limite de transparence de l'atmosphère. Elle doit pouvoir être observée aisément sur les spectres pris à l'aide de fusées. En émission, OH est observé dans les spectres de

comètes, dans la lumière du ciel nocturne, et dans les aurores.

Pour être en mesure de discuter les processus qui peuvent être invoqués en ce qui concerne les phénomènes qui ont lieu dans ces diverses circonstances, il est nécessaire de bien connaître la structure de la molécule. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à reprendre l'étude de son spectre.

De plus, les équilibres possibles entre O, O_2, H, H_2, OH et H_2O , ainsi que la connaissance exacte des diverses constantes relatives à ces molécules ou atomes sont nécessaires à l'étude théorique des atmosphères stellaires.

HISTORIQUE

I. Spectres de OH en Astrophysique.

FOWLER [13] a identifié 150 raies dont 38 à 0,007 Å près dans le spectre solaire de ROWLAND. SHAW [49] a observé une raie intense dans le spectre

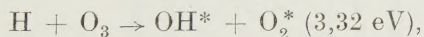
de α Bootis que WILDT [53] interprète comme étant la bande (0,1) de la transition $A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi$, de OH ; on constate, à la même longueur d'onde, une absorption diffuse dans α Orionis et plus nette dans le spectre de deux naines M(HD 233719 et 1383 Cincinnati Pub. n° 18).

On remarque la présence de bandes de OH dans le noyau des comètes. ELVEY, SWINGS et BABCOCK [10] constatent, dans 1940c et 1941d, la décroissance du rapport : intensité de OH sur intensité de NH, avec la distance héliocentrique. De fortes bandes de OH sont même observées [50] dans des comètes dont la distance héliocentrique est supérieure à 1 U. A. et dans lesquelles toute l'eau serait sous forme de glace avec une pression de vapeur d'eau extrêmement faible. Pour la comète Bester (1947k) on observe une répartition anormale de l'intensité de rotation des bandes de OH : il semble que le spectre soit excité par fluorescence.

Dans le spectre rayonné par le ciel nocturne, DÉJARDIN et BERNARD [8] ont identifié une trentaine de raies dues aux bandes de OH (spectres obtenus par DUFAY, GAUZIT et ARNULF), et suggèrent que ces bandes proviennent de la décomposition :

$OH^2 \rightarrow OH + H$ sous l'action de la molécule métastable $A^3\Sigma$ de N_2 .

MEINEL [34], à l'aide d'un spectrographe à grande résolution, a photographié la région infrarouge du ciel nocturne aux Observatoires de Lick et de Yerkes ; il a identifié les spectres observés aux bandes de vibration-rotation de l'état $X^2\Pi$ de OH. Depuis on admet que ces bandes sont dues à la réaction :



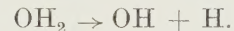
permettant l'excitation des niveaux $v \leq 9$ de l'état fondamental $X^2\Pi$ de OH.

On constate également la présence de bandes de OH dans les aurores. BAGARIATSKI et FEDOROVA [1] ont observé les bandes de vibration-rotation de l'état fondamental. Les bandes résultant de transitions à niveau supérieur fortement excité, comme $B^2\Sigma^+$ ou $C^2\Sigma^+$ n'ont pas été rapportées jusqu'à présent. Il semble toutefois que l'énergie disponible dans les aurores soit suffisante

pour exciter ces transitions. En particulier, la grande abondance des atomes O(1S) dans la haute atmosphère devrait permettre l'émission du spectre électronique de OH par recombinaison atomique.

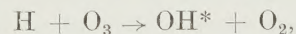
II. Spectres de OH produits en laboratoire.

En utilisant une flamme d'hydrogène, LIVEING et DEWAR [32] et HUGGINS [24] ont observé simultanément, en 1880, une bande dont la tête se trouve à 3064 Å et qui est dégradée vers les grandes longueurs d'onde ; ils l'ont attribuée à la vapeur d'eau. LIVEING et DEWAR, en 1888, et MEYERHEIM, en 1904, ont observé d'autres bandes du même système. GREBE et HOLZ, en 1912, ont mesuré les branches principales de la bande la plus intense avec une précision suffisante pour permettre leur comparaison au spectre solaire de ROWLAND. Après que REISS [43] ait obtenu ces bandes dans une flamme de cyanogène et d'oxygène, FORTRAT [12] a classé les raies obtenues en branches, selon le modèle à 12 branches de HEURLINGER [23] en admettant qu'il s'agissait de bandes dues à l'oxygène. WATSON [52] a émis l'hypothèse que les bandes observées par ses prédécesseurs étaient dues à la molécule neutre de OH. Il se basait sur le fait que la série de Balmer de l'hydrogène apparaît en même temps que le spectre moléculaire, suggérant la réaction de décomposition :



En s'inspirant des théories de MULLIKEN (1928), JOHNSTON, DAWSON et WALKER [29] attribuent les bandes ultraviolettes de OH à la transition $^2\Sigma - ^2\Pi$. Une étude approfondie du système a été faite par TANAKA et ses collaborateurs ainsi que par DIEKE et GROSSWITHE [9].

Une étude complète du spectre de vibration-rotation de l'état fondamental $X^2\Pi$ a été faite par BASS et GARVIN [4] en utilisant une flamme atomique d'hydrogène et d'ozone, produisant la réaction :



si importante pour l'émission du ciel nocturne.

Les autres systèmes seront traités dans le texte

PREMIÈRE PARTIE

Dispositifs expérimentaux

I. CONDITIONS DE DÉCHARGE FAVORABLES
A L'OBSERVATION DES SYSTÈMES
A FORTÉ EXCITATION.

Comme source d'émission, nous avons utilisé une décharge entre une électrode de tungstène dont la pointe se trouve à quelques mm. de la surface du liquide et une électrode d'aluminium immergée soit dans de l'eau distillée, soit dans de l'eau lourde. La tension continue est fournie par un générateur de 1500 volts. La figure 1 donne le schéma de cette alimentation. L'intensité du courant électrique peut être modifiée à l'aide du rhéostat R. Le pôle négatif du générateur est relié à l'électrode immergée.

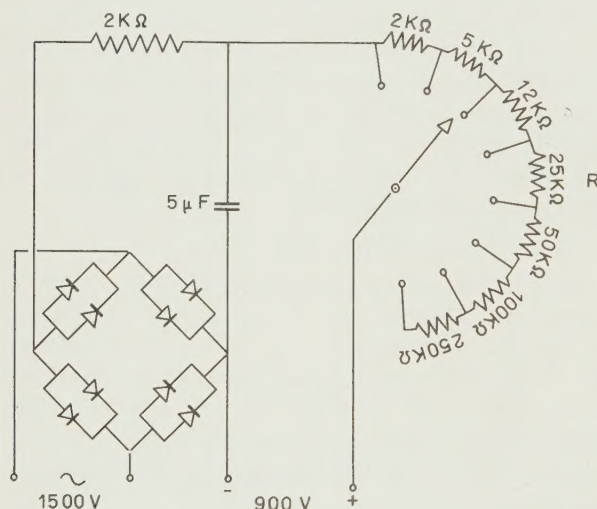


FIG. 1. — Schéma d'un générateur donnant une tension continue de 0 à 1500 volts.

Dans ces conditions, la décharge a la forme d'un cône bleu. A sa partie inférieure, au ras de l'eau, on observe un petit disque rouge de quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur. Nous avons cherché quelles étaient les conditions les plus favorables à l'émission des transitions à niveaux élevés de OH et de OD. Nous avons adopté finalement une étincelle de 4 à 5 mm de haut. La tension appliquée était de 900 volts et le courant de 60 mA. Le diamètre du disque rouge étant de 4 à 5 mm, la densité du courant au niveau de l'eau était de 5 à

3 mA/mm². Pendant le passage de la décharge, le liquide était au voisinage de sa température d'ébullition.

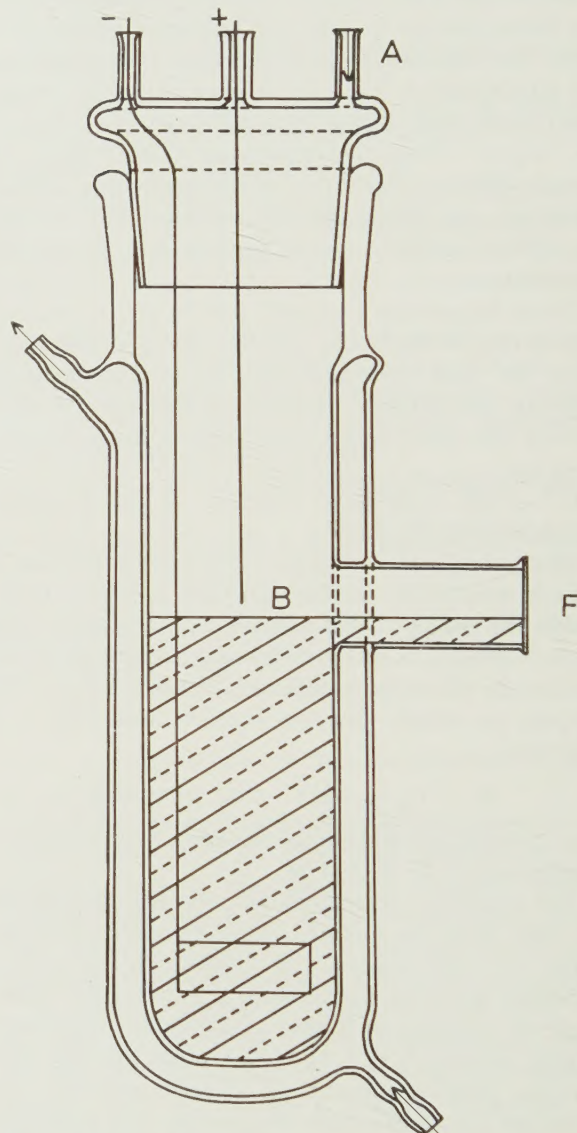


FIG. 2. — Schéma de l'appareil à décharge ne communiquant avec l'atmosphère que par les orifices de passage des électrodes et à refroidissement à eau. B : niveau de l'eau. F : fenêtre en silice fondue.

Les expériences préliminaires ont été faites dans un cristalliseur. Ce dispositif présente deux inconvénients majeurs :

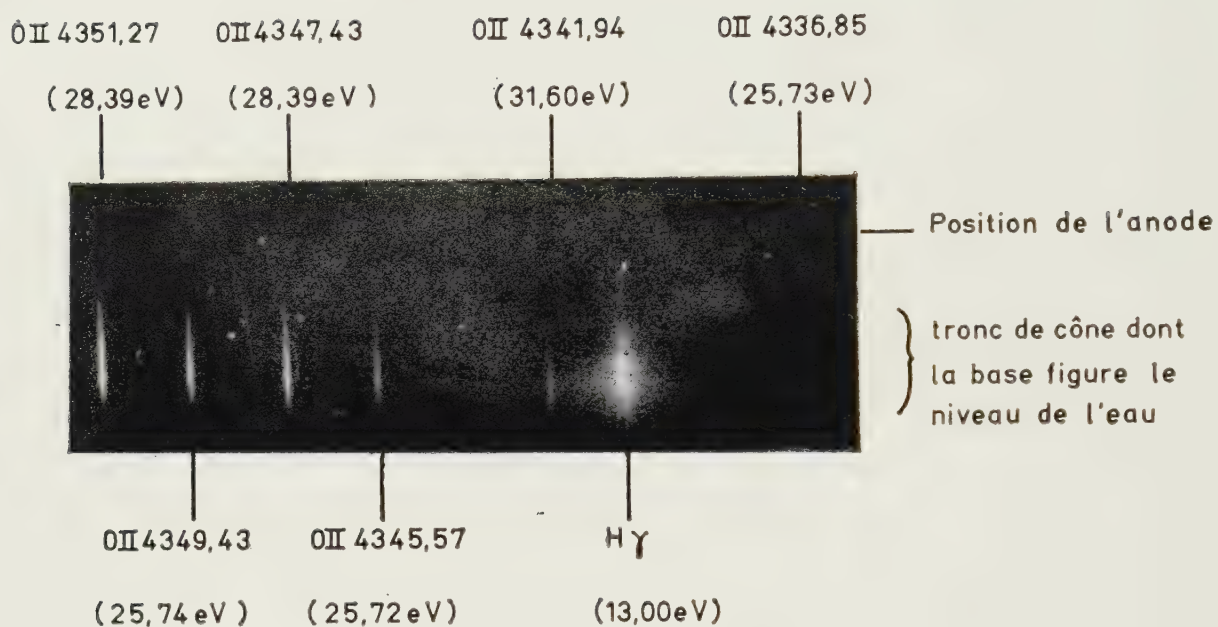


FIG. 3. — Spectre de l'étincelle au voisinage de $\text{H}\gamma$.

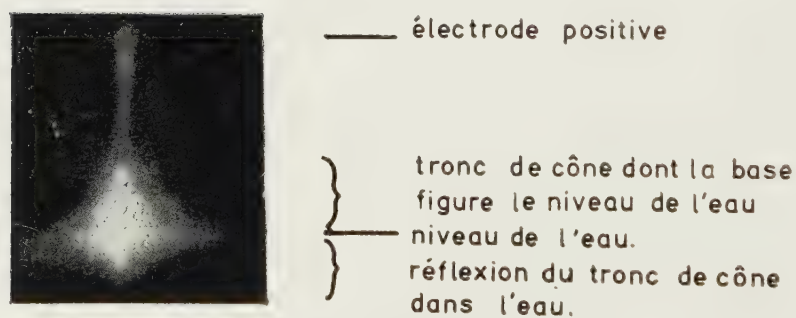


FIG. 4. — $\text{H}\beta$ grossie 17 fois environ.

1) La décharge ayant lieu à l'air libre, le spectre étudié est contaminé par des bandes de N_2^+ et de N_2 (bandes négatives et positives de l'azote).

2) Le niveau de l'eau, au ras duquel on observe le disque rouge, baisse constamment en raison de l'évaporation ; il est donc difficile d'obtenir une image fixe sur la fente du spectrographe.

Pour remédier à ces inconvénients, nous avons remplacé le cristalliseur par un récipient fermé, ne communiquant avec l'extérieur que par les orifices de passage des électrodes (fig. 2. Anode mobile) ; cet appareil possède une double paroi à l'intérieur de laquelle circule un courant d'eau de refroidissement. En condensant la vapeur d'eau sur les parois internes du tube on parvient à maintenir constant le niveau de l'eau. Dans ces conditions, on observe une émission relativement intense des bandes de OH et de OD, correspondant à la transition $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$. Elle a lieu principalement à la surface de l'eau, dans le disque rouge. Il en est de même pour les raies d'hydrogène de la série de Balmer et des raies d'oxygène OII (fig. 3).

Les raies d'hydrogène sont fortement élargies au voisinage de l'eau par le champ électrique intermoléculaire. Sur la figure 4, on peut voir l'effet produit sur $H\beta$.

Les bandes de OH et de OD correspondant à la transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_1$ sont émises dans toute la hauteur de l'étincelle. Il en est de même des raies de Na I et de K I. Certaines émissions parasites étant particulièrement gênantes dans la région ultra-violettes (3000 — 2000 Å), nous avons isolé complètement le récipient de l'atmosphère. Pour amorcer l'étincelle, nous avons utilisé une anode décentrée, soudée à un rodage. Par rotation de ce dernier, nous amenons la pointe de l'électrode au contact de la surface d'eau.

Lorsque le récipient ne communique avec l'atmosphère que par un orifice très étroit (passage de l'anode), l'hydrogène formé diffuse rapidement vers l'extérieur. Il en résulte une rupture de l'équilibre qui favorise la formation de OH. Lorsque le récipient est clos de façon étanche, il s'établit un équilibre et le spectre de H_2 devient gênant. Pour l'éliminer, il est nécessaire d'entraîner les produits de la réaction par pompage à travers un robinet à fuite. Dans ces conditions, sous une pression de quelques millimètres de mercure (pression de la vapeur saturante à température ambiante), nous observons un disque rouge à la surface de l'eau d'épaisseur plus faible que dans les expériences à pression atmosphérique mais d'un diamètre de 2 à 3 cm.

Nous avons utilisé également une décharge à

45 MHz d'une puissance de 1500 W en employant le même procédé de circulation que ci-dessus. Le spectre obtenu est essentiellement semblable à celui donné par la haute tension continue mais d'intensité beaucoup plus faible (fig. 6). Des plages rougeâtres apparaissent près des électrodes où le spectre moléculaire présente un maximum d'intensité. Dans les deux types de décharge, on a un spectre continu plus intense près de l'anode.

Dans une autre série d'expériences, nous avons utilisé un générateur haute fréquence Raytheon de 2450 MHz pour exciter un tube sans électrode. Pour éliminer les bandes de H_2 , le tube à décharge est parcouru par un courant de vapeur d'eau circulant entre deux pièges : l'un à température ambiante, l'autre à la température de l'azote liquide. La pression est de l'ordre de quelques dixièmes de millimètres de Hg. Le spectre correspondant à la transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_1$ de OH, extrêmement intense, est le seul présent. Aucune raie de OII n'est visible mais uniquement les raies de OI. Les raies de la série de Balmer de l'hydrogène sont fines et bien séparées ; la dernière raie visible est H_{11} . L'absence des raies à nombre quantique supérieur plus élevé est due vraisemblablement à l'énergie de l'excitation et au décretement Balmer très grand ici. Il ne semble pas que l'on puisse appliquer la formule d'INGLIS et TELLER dans ces conditions, l'élargissement par effet STARK étant négligeable.

II. EXCITATION DANS L'ÉTINCELLE.

Dans le spectre de l'étincelle, nous observons des raies de OII dont les niveaux supérieurs sont situés près de la limite d'ionisation. Le niveau supérieur de la raie OII 4254 Å ($3d'2G - 4f'2H^0$) est de 34,09 eV, alors que le potentiel d'ionisation est de 35,00 eV. Nous n'observons aucune raie de OIII dans la région spectrale étudiée. La théorie approchée de HOLTSMARK pour l'effet STARK donne la demi-largeur de la raie $H\beta$ en fonction du champ interatomique moyen F_0 et de la densité électronique n_e . On a :

$$2\Delta\lambda = 0,15 F_0 \text{ avec } F_0 = 2,61 e n_e^{2/3} \text{ en V/cm.}$$

Pour déterminer la concentration électronique du plasma dans la région du disque lumineux, au ras de l'eau, nous avons mesuré le profil de la raie $H\beta$ (fig. 5). La demi-largeur est de 1,40 Å, ce qui correspond à $n_e \sim 0,64 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. On pourrait essayer de calculer une température à partir de l'équation de SAHA. Malheureusement, la décharge, comme nous le verrons plus loin, n'obéit pas à

l'équilibre thermodynamique local. Il est donc impossible de déduire une température mais celle-ci doit être élevée, probablement quelques milliers de degrés.

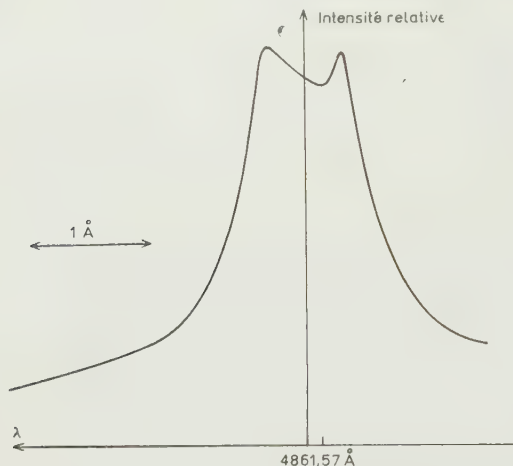


FIG. 5. — Profil de la raie $H\beta$ élargie par l'effet Stark dans le disque lumineux au ras de l'eau. Pression atmosphérique.

III. SPECTROGRAPHES UTILISÉS.

Dans le domaine visible, nous avons utilisé successivement :

— un spectrographe Huet B II ouvert à F/4,7.

La dispersion est de 13 Å/mm à 4100 Å et de 25 Å/mm à 4700 Å. Temps de pose : 1 heure sur plaques Superpanchro (Lumière) ;

— un spectrographe comportant un réseau échelle et un prisme croisé ouvert à F/5 donnant une dispersion moyenne de 2,5 Å/mm. Les clichés ne sont pas utilisables en dessous de 4400 Å ;

— un spectrographe REOSC à deux réseaux croisés, ouvert à F/4,5 et donnant une dispersion moyenne de 3 Å/mm. Avec les deux derniers appareils, les temps de pose étaient de 6 heures sur plaques Kodak 103 aF et 103 aD.

Dans le domaine ultra-violet ;

— un spectrographe à optique de quartz Hilger Medium E 498 à un prisme de Cornu, ouvert à F/15. La dispersion est de 6 Å/mm à 2250 Å. Temps de pose de 6 heures sur plaques Kodak B 10 ;

— un spectrographe à vide Hilger E 793 donnant une dispersion de 5,9 Å/mm dans le premier ordre. Temps de pose de 6 heures sur plaques Ilford Q ;

— un spectrographe Hilger JA-co Ebert monté avec un réseau intermédiaire donnant une dispersion de 1,4 Å/mm à 3000 Å dans le 7^e ordre. Avec un temps de pose de 24 heures sur plaques Superfulgur, on n'a pas été en mesure de mettre en évidence le système $C^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ de OH.

DEUXIÈME PARTIE

Système $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ de OH et de OD

I. ÉTUDE DÉTAILLÉE DU SYSTÈME

$B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ DE OH.

a) Généralités.

A faible dispersion, le système se présente sous la forme de bandes dégradées vers les grandes longueurs d'ondes et présentant une structure de rotation bien développée.

Ces bandes ont été découvertes par SCHÜLER et WOELDIKE [48] et étudiées par SCHÜLER et REINEBECK [46] SCHÜLER, REINEBECK et MICHEL [47] et BENOIST [5]. BARROW [2, 3] a attribué ce spectre à la transition $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ du radical neutre de OH ou OD. Toutes les expériences antérieures ont été faites à l'aide du dispositif de SCHÜLER ou dans une cathode creuse [35].

Comme le montre la figure 8, les bandes étu-

diées appartiennent à une transition $^2\Sigma - ^2\Sigma$. Les états $^2\Sigma$ suivent toujours le cas (b) de HUND et par conséquent la transition $^2\Sigma - ^2\Sigma$ obéit à la règle de sélection $\Delta K = \pm 1$, $\Delta K = 0$ étant interdite. Pour un K donné, l'écart entre les deux composantes ($J = K + 1/2$ et $J = K - 1/2$) est en général très faible, comparé à l'écart entre les niveaux de rotation successifs. Ainsi, à petite dispersion, un système $^2\Sigma - ^2\Sigma$ présente exactement la même structure qu'un système $^1\Sigma - ^1\Sigma$ (fig. 7).

Il y a une branche P et une branche R représentées par la même parabole de FORTRAT. Dans le cas présent, les bandes étant dégradées vers les grandes longueurs d'onde, c'est la branche R qui forme la tête. Toutefois, à grande dispersion (fig. 8), les raies composant les deux branches sont dédoublées. En fait, chaque raie devrait se décomposer en trois composantes selon la règle $\Delta J = 0, \pm 1$. Pour une de ces composantes (celle avec $\Delta J = 0$),

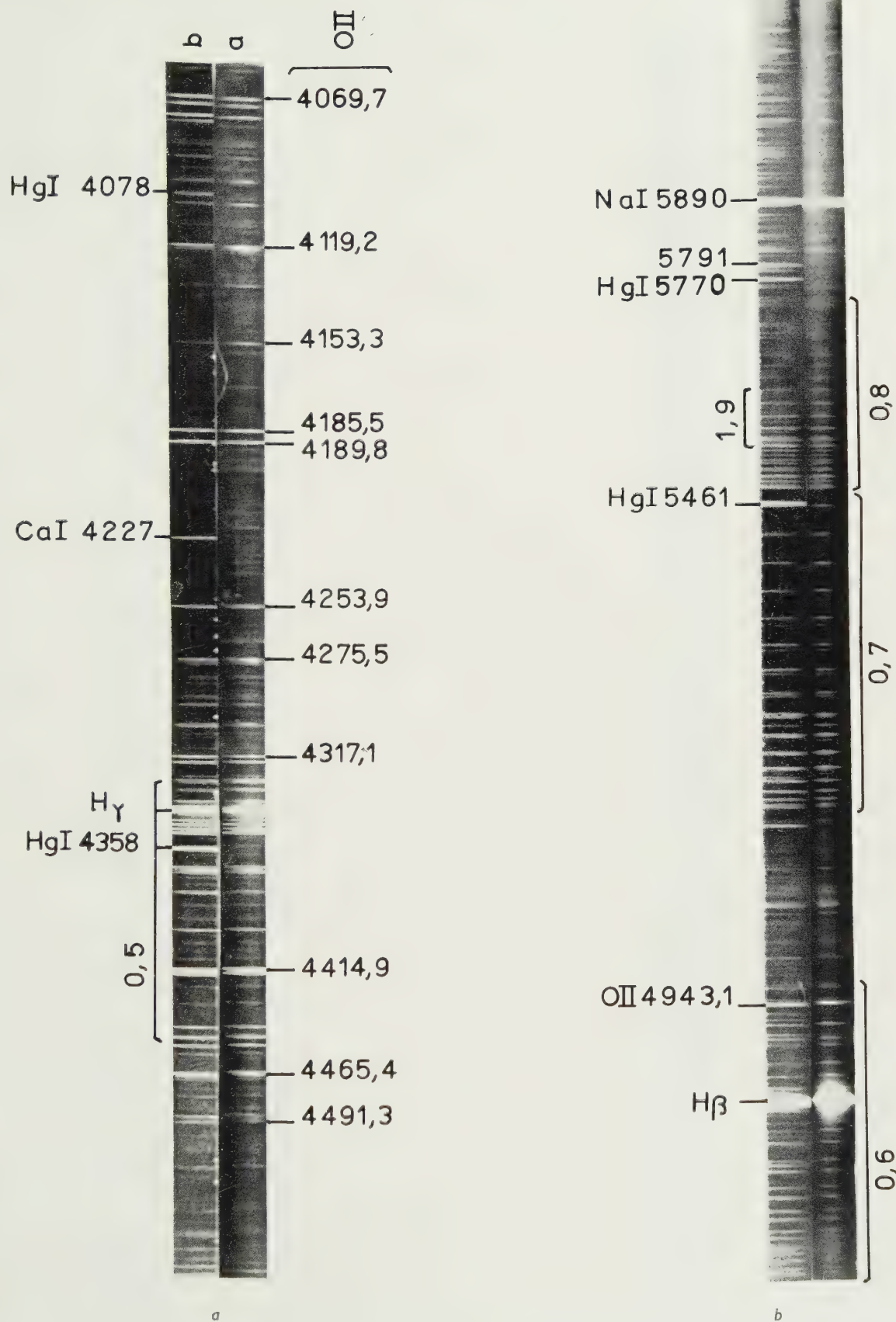


FIG. 6. — *a*) spectre de la décharge en courant continu ; *b*) spectre de la décharge en haute fréquence. On voit leur grande ressemblance. Les raies de HgI dans le spectre de la décharge haute fréquence sont dues au mercure du manomètre.

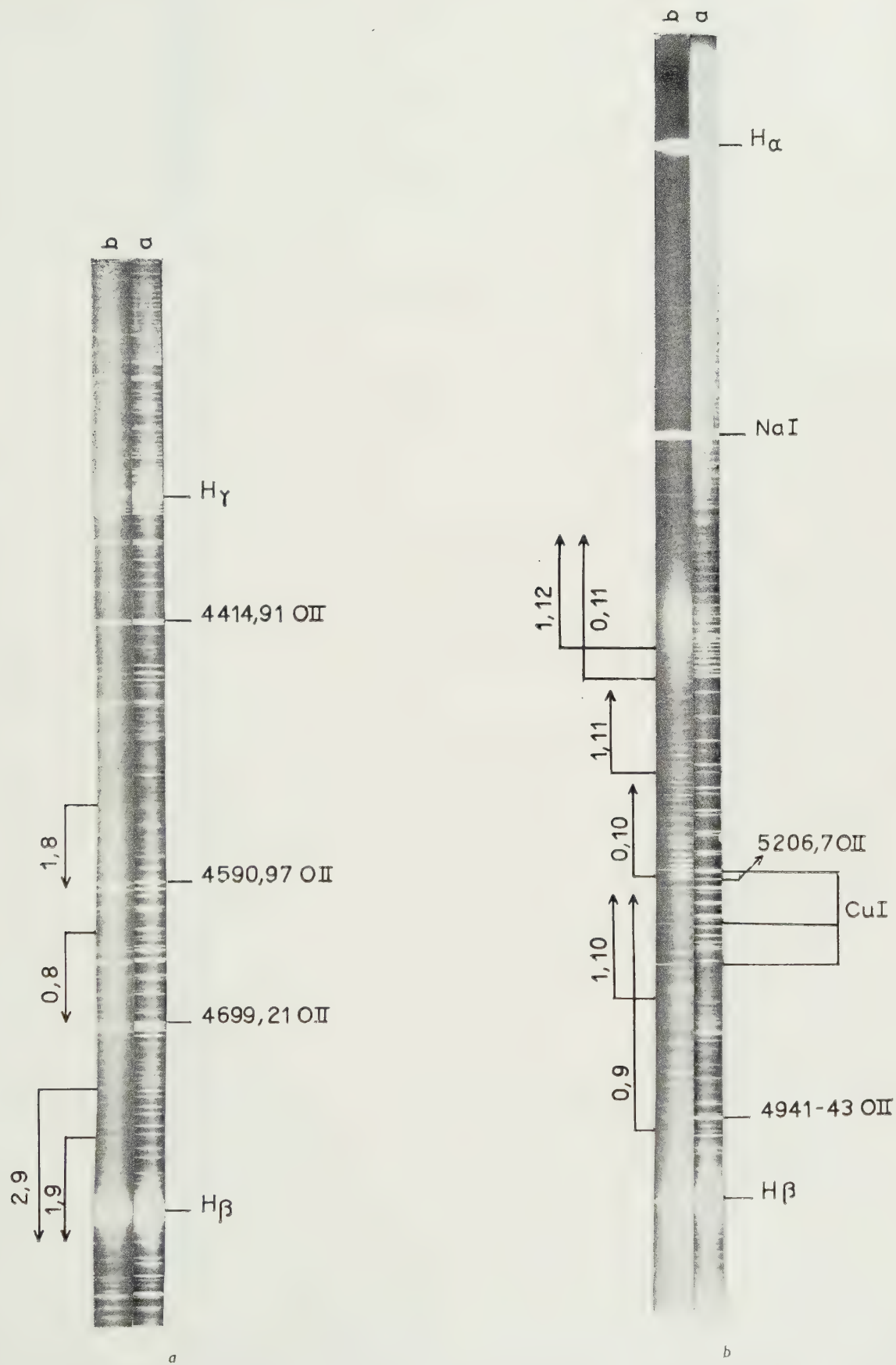


FIG. 7. — Comparaison, dans le visible entre le spectre (a) de OH et le spectre (b) de OD obtenus à faible dispersion. On remarque une émission continue au voisinage de la limite de dissociation de OD.

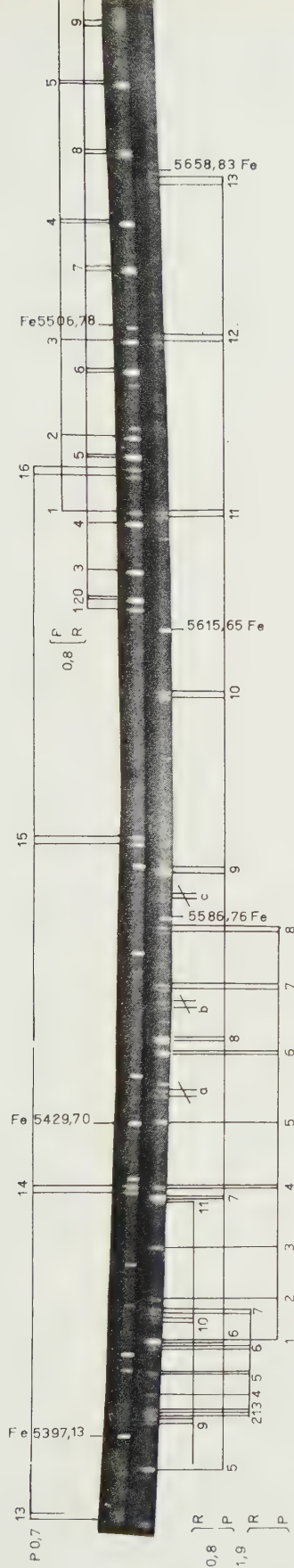


FIG. 8. — Bandes (0,8) et (1,9) de OH à grande dispersion. On peut voir l'arrêt de la branche R de la bande (1,9) pour $K'' = 7$ et de la branche P de la bande (0,7) pour $K'' = 16$. Le dédoublement des raies des branches P et R est parfaitement visible.

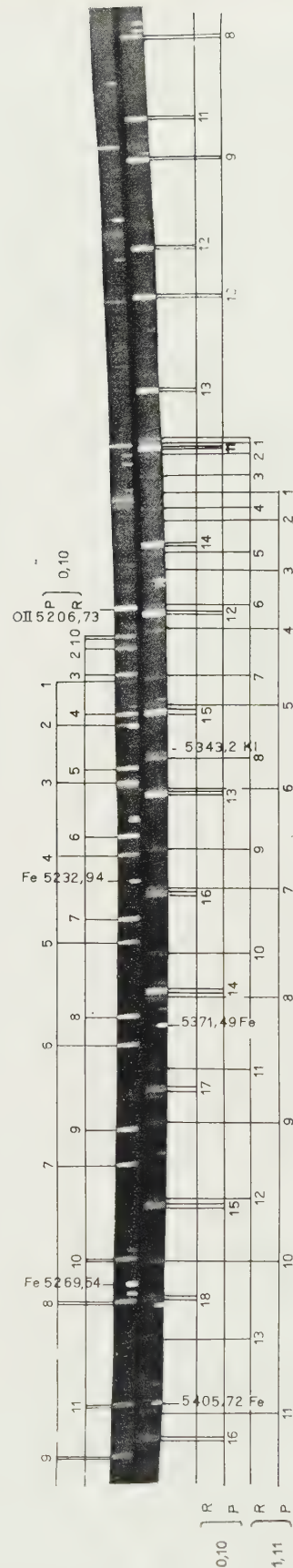


FIG. 15. — Bande (0,10) de OD à grande dispersion. Le dédoublement des raies des branches P et R est visible pour $K'' > 10$.

ΔJ est différent de ΔK ; ceci entraîne une décroissance extrêmement rapide de l'intensité en fonction de K . (Comme $1/K \exp(-E_r/kT)$, E_r étant l'énergie de rotation). Les transitions à $\Delta K \neq \Delta J$ forment les branches satellites. Les raies de celles-ci, de faible intensité, se trouvent au voisinage immédiat des branches principales et sont masquées par les raies de ces dernières.

Ceci montre qu'en général, sauf pour de très petites valeurs de K , on doit s'attendre à observer

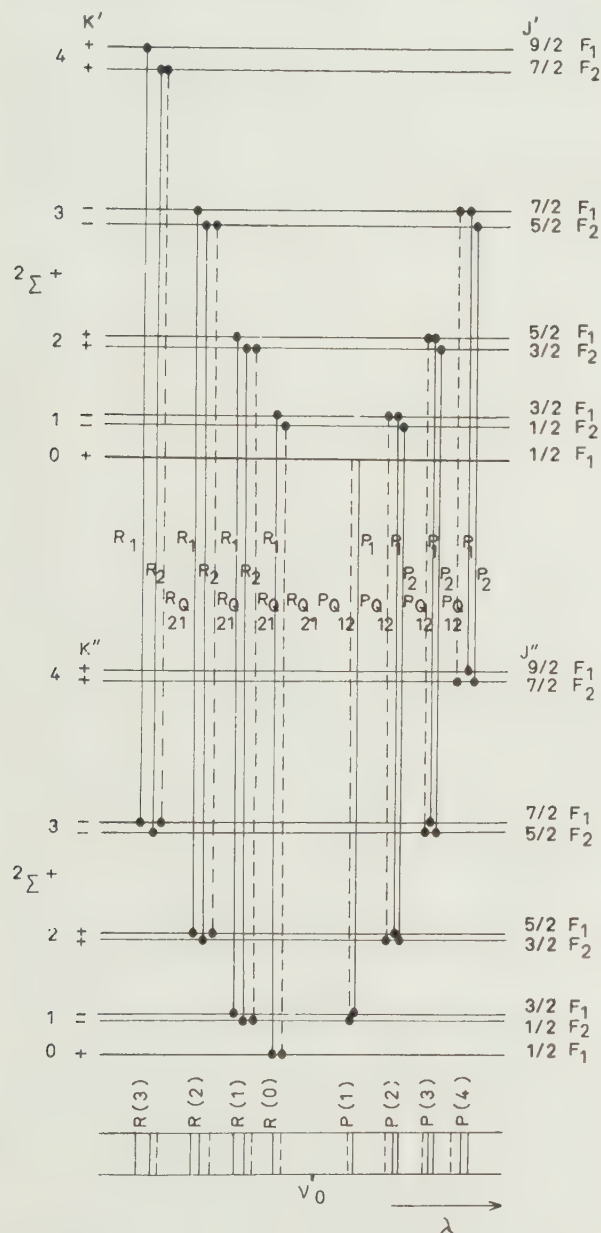


FIG. 9. — Spectre schématisé et diagramme des premiers niveaux d'énergie pour la transition $2\Sigma^+ - 2\Sigma^+$. Les nombres entre parenthèses qui suivent les lettres P et R, dans le spectre schématisé du bas de la figure donnent les valeurs de K'' . L'écartement des doublets est très exagéré.

une décomposition de chaque raie en deux raies d'intensités voisines dont l'écartement croît avec K . Il en résulte qu'on a une branche de doublets P et une branche de doublets R (fig. 9).

Si l'indice 1 correspond aux composantes $J = K + 1/2$ et l'indice 2 aux composantes $J = K - 1/2$, nous obtenons pour les quatre branches principales :

$$R_1(K) = \nu_0 + F'_1(K+1) - F''_1(K),$$

$$R_2(K) = \nu_0 + F'_2(K+1) - F''_2(K),$$

$$P_1(K) = \nu_0 + F'_1(K-1) - F''_1(K),$$

$$P_2(K) = \nu_0 + F'_2(K-1) - F''_2(K).$$

HUND et VAN VLECK ont montré que, dans le cas d'états 2Σ , le terme de rotation est donné par les formules suivantes :

$$(1) \quad F_1(K) = B_v K(K+1) - \frac{1}{2} \gamma K,$$

$$(2) \quad F_2(K) = B_v K(K+1) - \frac{1}{2} \gamma(K+1).$$

En combinant (1) et (2) nous obtenons, pour le dédoublement des branches P et R, les expressions suivantes :

$$\Delta\nu_{1,2}(P) = P_1 - P_2 = (\gamma' - \gamma'')K - \frac{1}{2}(\gamma' + \gamma''),$$

$$\Delta\nu_{1,2}(R) = R_1 - R_2 = (\gamma' - \gamma'')K + \frac{1}{2}(3\gamma' - \gamma'').$$

Si l'on pose pour la branche R, $m = K + 1$ et pour la branche P, $m = -K$, on obtient :

$$\Delta\nu_{1,2}(R) = -\Delta\nu_{1,2}(P) = (\gamma' - \gamma'')m + \frac{1}{2}(\gamma' + \gamma'').$$

C'est cette expression qui est utilisée pour la détermination graphique de γ' et γ'' .

b) Analyse de vibration.

Les nombres d'onde des origines des bandes de ce système figurent dans le Tableau I. Ces valeurs ont été calculées avec les constantes de BARROW [2]. Les bandes (0,6), (0,7) et (0,8) ont été observées jusqu'à $K = 9$ ou 10 par MICHEL [35] et jusqu'à $K = 11$, 13 ou 14 par BENOIST [5]. MICHEL a observé le dédoublement de spin pour 3 raies R et 4 raies P de la bande (0,8).

Les bandes (0,6), (0,7), (0,8) et (1,9) ont été photographiées à grande dispersion et on a mesuré le dédoublement des raies des branches P et R. Notre dispositif nous permet d'atteindre P(16) et R(14) pour les bandes (0,6) et (0,7) et P(13) et

TABLEAU I

NUMÉRIQUE DES RAIES DE ROTATION DES BANDES
DES SYSTÈMES $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ DE OH
(LES RAIES SONT DONNÉES EN ANGSTROMS)
SANS INDICATION DES NOMBRES D'ONDES

v'	0	1
$v' = 4$		28808
5	28044	28701
6	27193	27787
	(27193,6)	
7	26837	26762
	(26838,3)	
8	18228	18888
	(18227,8)	
	17780	18430
	17711	18361

$R(10)$ ou $R(11)$ pour la bande (0,8). La bande (1,9) n'avait pas été analysée précédemment. Il semble toutefois que Szwarc et al. ait fait mention dans une communication récente.

c) *Analyses de rotation.*

Nous observons également la bande (1,7). Il est possible que la bande (0,9) existe, toutefois elle aurait une structure différente de celle des autres bandes. Les mesures sont difficiles du fait de la présence d'un grand nombre de raies non identifiées. Nous devrions observer les bandes à niveau supérieur $v' = 10$. En effet, le niveau $v' = 10$ doit se trouver à

$$T_v = G(10) = 32683 + 29418 + 33101 \text{ cm}^{-1}$$

soit en dessous de la limite de dissociation $D_0 = 33162 \text{ cm}^{-1}$. Ces bandes doivent se trouver au voisinage de 3842 Å et de 3626 Å. La région 3842 Å est difficile à étudier avec nos instruments mais au voisinage de 3626 Å quelques raies peuvent appartenir à la bande (1,10).

Les nombres d'onde des bandes mesurées à grande dispersion sont données dans le Tableau II.

d) *Détermination des constantes moléculaires.*

En première approximation, les nombres d'ondes des raies de rotation des branches P et R d'une bande peuvent être représentés par une formule du type

$$(2) \quad \nu = \nu_0 + F_v + F'_v m + F_v + F'_v m^2$$

avec $m = K + 1$ pour la branche R et $m = -K$ pour la branche P.

Si nous prenons les différences premières et secondes de raies consécutives, nous obtenons :

$$(3) \quad \Delta \nu(m) = 2 F_v + 2(F'_v - F'_v) m,$$

$$(4) \quad \Delta^2 \nu(m) = 2(F'_v - F'_v).$$

De ces deux relations, nous pouvons déduire F_v et F'_v . Ce procédé est peu précis et nous avons préféré utiliser la méthode de « combinaison de différences ».

Il existe en général, dans nos bandes, une raie R et une raie P ayant en commun un même niveau supérieur. La différence, en nombres d'ondes, de ces deux raies correspond à l'écartement, $\Delta_2 F'_v(K)$, entre deux niveaux de l'état inférieur ayant $\Delta K = 2$. Nous avons :

$$(5) \quad R(K + 1) - P(K + 1) = F'_v(K + 1) - F'_v(K - 1) = \Delta_2 F'_v(K).$$

De même pour l'état supérieur

$$(6) \quad R(K') - P(K') = F'_v(K + 1) - F'_v(K - 1) = \Delta_2 F'_v(K).$$

L'évidence des expressions (5) et (6) apparaît clairement sur le diagramme schématisé de la figure 9.

Les relations (5) et (6) sont valables dans tous les cas, même lorsqu'il y a perturbation ou irrégularité dans les niveaux de rotation, ce qui est loin d'être le cas pour la relation (3).

Nous avons réuni dans le Tableau III les valeurs de $\Delta_2 F'_v$ pour les bandes (0,8), (0,7) et (0,6) qui ont l'état $v = 0$ en commun.

Dans le cas de l'état $B^2\Sigma^+$ de OH

$$(7) \quad F_v(K) = B_v K(K + 1) + D_v K^2(K + 1)^2 + H_v K^3(K + 1)^3.$$

Les termes en D_v et H_v tiennent compte de la correction due à la non-rigidité du rotateur.

On néglige le doublement de spin en prenant la moyenne entre les deux composantes P_1 et P_2 et R_1 et R_2 .

$$\Delta_2 F_v(K) = F_v(K + 1) - F_v(K - 1)$$

$$B_v(K + 1)(K + 2) + D_v(K + 1)^2(K + 2)^2$$

$$- B_v(K)(K - 1) - D_v(K - 1)^2(K - 1)^2$$

$$= 2B_v K(K + 1) + 2D_v K^2(K + 1)^2$$

TABLEAU II

BANDE (0,6)					BANDE (0,7)			
K	R ₁	R ₂	P ₁	P ₂	R ₁	R ₂	P ₁	P ₂
0								
1					19511.61		19481.33	
2	21119.30		21067.92		502.87		452.22	
3	090.68		019.75		483.94		411.89	
4	050.40		20959.72		453.63		362.75	
5	20997.54		887.12		414.53		304.04	
6	932.89		801.95		366.08		237.70	
7	855.90		706.11		308.65	309.55	159.65	
8	767.10		599.07		242.71	243.71	074.94	
9	667.06		20480.06	20481.02	168.76	169.93	18982.66	18983.82
10			351.16	352.78	087.77	089.03	883.33	884.75
11	434.06	435.84	212.22	213.90	18999.74	19001.18	777.96	779.55
12	300.86		062.97	064.65	905.58	18907.02	667.35	669.17
13	159.49	161.43	19904.73	19906.53	806.65	808.33	552.68	554.72
14	008.72	009.82	19740.62		703.09	705.31	434.82	437.04
15			563.87	566.23			316.10	318.47
16			385.39	387.79			198.62	201.08

TABLEAU II (suite)

BANDE (0,8)					BANDE (1,9)			
K	R ₁	R ₂	P ₁	P ₂	R ₁	R ₂	P ₁	P ₂
0	18238.75				18059.4			
1	241.98		18212.03		063.8		18038.5	
2	239.44		188.06		064.9		023.9	
3	230.22	230.62	159.20	159.74	062.8		005.5	
4	215.10	215.62	124.13	124.77	057.5		17984.8	17985.6
5	194.17	194.91	083.83	084.58	050.1		962.2	963.0
6	168.12	169.04	038.03	038.91	040.1	041.4	938.7	940.0
7	137.56	138.64	17988.30	17989.38	027.1	028.6	916.7	918.5
8	103.52	104.66	934.90	936.22			897.7	899.2
9	066.3	067.8	879.30	880.70				
10	027.1	028.6	822.42	824.02				
11			767.20	769.00				
12			707.26	709.14				
13			669.58	671.50				

d'où

$$\Delta_2 F_v(K) = \left(4B_v - 6D_v + \frac{27}{4}H_v\right) \left(K + \frac{1}{2}\right) - (8D_v - 34H_v) \left(K + \frac{1}{2}\right)^3 + 12H_v \left(K + \frac{1}{2}\right)^5$$

D_v étant de l'ordre de 10⁻³ et H_v de l'ordrede 10⁻⁶, la relation précédente peut être employée sous sa forme simplifiée

$$\Delta_2 F_v(K) = (4B_v - 6D_v) \left(K + \frac{1}{2}\right) - 8D_v \left(K + \frac{1}{2}\right)^3$$

ou

$$\frac{\Delta_2 F_v(K)}{(K + 1/2)} = (4B_v - 6D_v) - 8D_v \left(K + \frac{1}{2}\right)^2.$$

TABLEAU III

« COMBINAISONS DE DIFFÉRENCES » POUR LES BANDES
AYANT LE MÊME NIVEAU DE VIBRATION DE L'ÉTAT ÉLECTRONIQUE SUPÉRIEUR

K	$\Delta_2 F'_0$			$\Delta_2 F'_0/(K + 1/2)$		
	(0,8)	(0,7)	(0,6)	(0,8)	(0,7)	(0,6)
1	29.95	30.28		19.96	20.19	
2	51.38	50.65	51.38	20.55	20.26	20.55
3	70.95	72.05	70.92	20.27	20.59	20.26
4	90.91	90.88	90.68	20.20	20.20	20.15
5	110.34	110.49	110.42	20.06	20.09	20.08
6	130.11	128.38	130.94	20.02	19.75	20.14
7	149.26	149.45	149.79	19.90	19.93	19.97
8	168.65	168.27	168.04	19.84	19.90	19.77
9	187.05	186.11	186.32	19.69	19.59	19.61
10	204.63	204.36	+	19.49	19.46	+
11		221.71	221.89		19.28	19.29
12		238.18	237.04		19.05	18.96
13		253.74	254.83		18.80	18.88
14		268.27	268.10		18.50	18.49

+ Pour la bande (0,6) $\Delta_2 F'_0(10)$ n'a pu être calculé, la raie R(10) étant confondue avec H_9 .

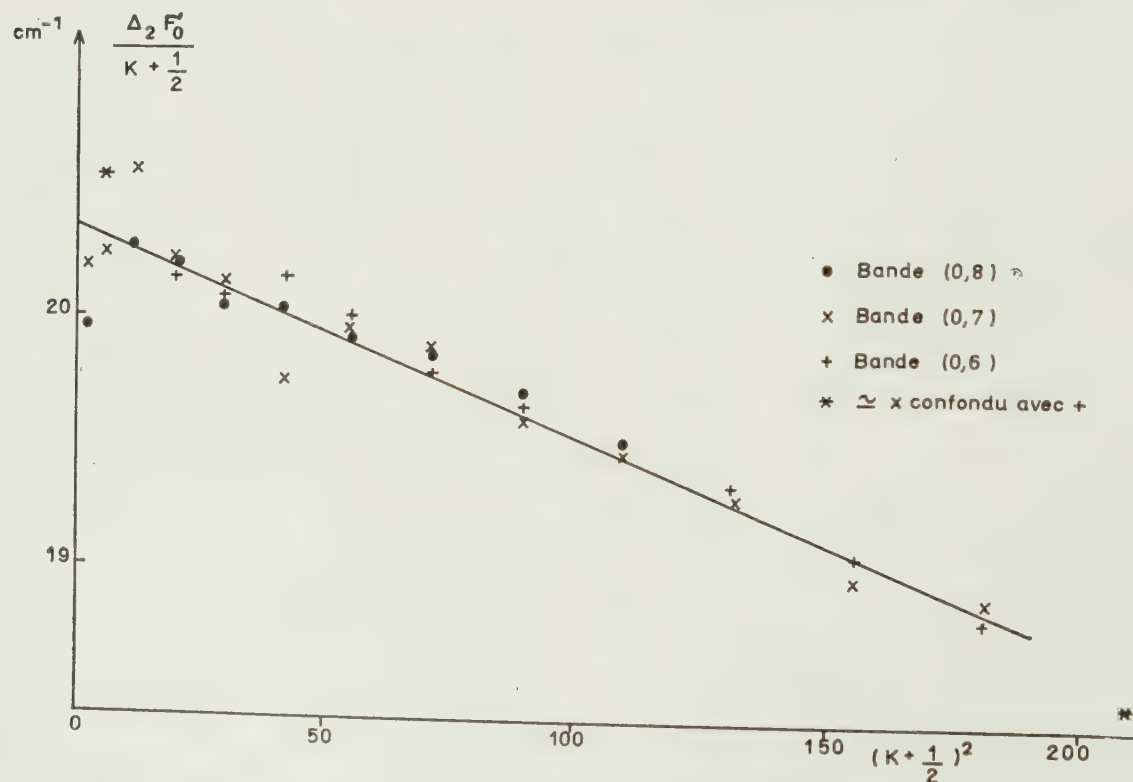


FIG 10. — Graphique pour la détermination de la constante moléculaire de rotation B_0 de l'état $B^2\Sigma^+$, $v=0$, de OII .

Traçons la courbe $\frac{\Delta_2 F_v(K)}{(K + 1/2)}$ en fonction de $(K + \frac{1}{2})^2$ pour l'état B $^2\Sigma^+$, $v = 0$, de OH. La figure 10 représente une telle courbe, qui est sensiblement une droite. La légère courbure pour les grandes valeurs de K, est due au terme en H_v . La pente de cette droite donne $-8D_v$ et son intersection avec l'axe des ordonnées ($4B_v - 6D_v$). On détermine H_v par une méthode analogue.

Nous proposons deux formules pour représenter les constantes de rotation B_v en fonction v pour l'état A $^2\Sigma^+$ de OH. L'équation (8) représente bien les valeurs expérimentales jusqu'à $v'' = 4$, l'équation (9) donne d'assez bonnes valeurs pour l'ensemble des B_v observés, à l'exception de B_0 . Les équations (10) et (11) sont celles de BARROW ; la première représente bien B_v pour les grandes valeurs de v , la seconde est meilleure pour les petites valeurs de v .

$$(8) \quad B_v = 17,370 - 0,8097(v + 1/2) - 0,01944(v + 1/2)^2 + 0,006833(v + 1/2)^3 - 0,001125(v + 1/2)^4.$$

$$(9) \quad B_v = 17,119 - 0,4913(v + 1/2) - 0,1477(v + 1/2)^2 - 0,02623(v + 1/2)^3 - 0,00192(v + 1/2)^4.$$

$$(10) \quad B_v = 17,384 - 0,8392(v + 1/2) - 3,7 \cdot 10^{-5} (v + 1/2)^5.$$

$$(11) \quad B_v = 17,358 - 0,7868(v + 1/2) - 0,016(v + 1/2)^2.$$

Le tableau IV réunit les valeurs observées et les valeurs calculées selon les formules (8), (9), (10) et (11).

La figure 11 représente B_v en fonction de v pour l'état A $^2\Sigma^+$ de OH.

On voit que B_0 se place bien sur la courbe extrapolée.

La détermination de l'origine (v_0) des bandes est faite par la méthode graphique. Nous avons en effet

$$R(K - 1) + P(K) = 2v_0 + 2(B'_v - B''_v) K^2 - 2(D'_v - D''_v) K^2 (K + 1)^2.$$

Pour réduire l'échelle du graphique on trace

$$R(K - 1) + P(K) - 2(B'_v - B''_v) K^2 + 2(D'_v - D''_v) K^2 (K + 1)^2,$$

TABLEAU IV

COMPARAISON ENTRE LA VALEUR OBSERVÉE DE B_v DE L'ÉTAT A $^2\Sigma^+$ DE OH ET LES VALEURS CALCULÉES PAR LES FORMULES (8), (9), (10) ET (11).

v	B OBS	B CAL (8)	B CAL (9)	B CAL (10)	B CAL (11)
0	16.961	16.961	16.840	16.964	16.961
1	16.129	16.129	16.129	16.125	16.142
2	15.287	15.287	15.302	15.282	15.291
3	14.422	14.422	14.428	14.428	14.408
4	13.494	13.494	13.520	13.540	13.493
5	(12.62)	12.436	12.556	12.582	12.55
6	11.444	11.153	11.461	11.500	11.57
7	10.115	9.527	10.117	10.212	10.56
8	8.346	7.406	8.358	8.609	9.51
9	5.965	4.619	5.972	6.549	

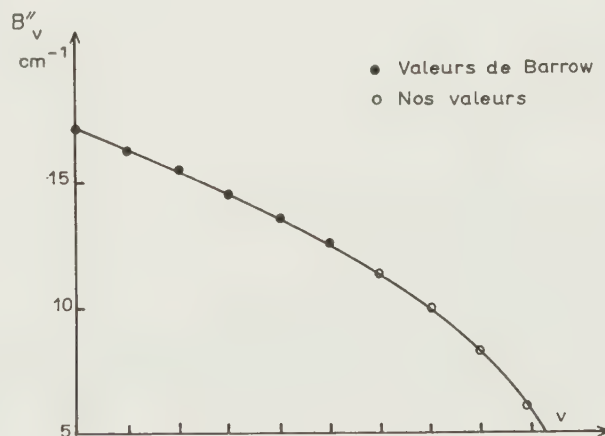


FIG. 11. — Graphique représentant la variation de B_v avec v pour l'état A $^2\Sigma^+$ de OH.

en fonction de K^2 . Ceci a été réalisé, figure 12, pour la bande (1,9). L'intersection de la droite avec l'axe des Y donne

$$2v_0 = 36101,8 \text{ cm}^{-1} \quad \text{soit} \quad v_0 = 18050,9 \text{ cm}^{-1}.$$

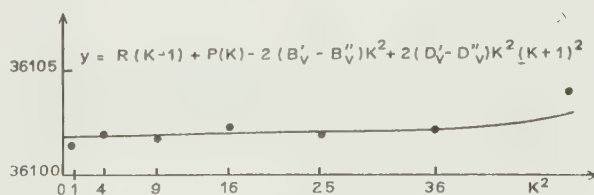


FIG. 12. — Détermination graphique de l'origine v_0 de la bande (1,9).

e) *Dédoubllement de spin.*

Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'écart entre les deux composantes d'une raie peut être représenté par

$$\Delta\nu_{2,1}(R) = -\Delta\nu_{1,2}(P) = (\gamma' - \gamma'')m + \frac{1}{2}(\gamma' + \gamma''),$$

avec $m = -K$ pour la branche P et $m = K + 1$ pour la branche R. En traçant $\Delta\nu_{1,2}$ en fonction de m on obtient une droite dont la pente nous donne $\gamma' - \gamma''$ et l'intersection avec l'axe des ordonnées $\frac{1}{2}(\gamma' + \gamma'')$. Pour les faibles valeurs

de K , $\Delta\nu_{1,2}$ est de l'ordre de grandeur des erreurs de mesures et les points sont assez dispersés mais pour $K > 8$ ils se placent sur une droite.

Nous avons calculé les coefficients de la droite par la méthode des moindres carrés. Les résultats

figurent dans le Tableau V. La valeur moyenne de γ'' est de l'ordre de $0,18 \text{ cm}^{-1}$. γ' est très petit, de l'ordre de grandeur des erreurs de mesures. Le signe de $(\gamma' - \gamma'')$ et de $(\gamma' + \gamma'')$ dépend uniquement de l'identification des deux composantes de chaque raie, la composante la plus intense ayant l'indice 1, l'autre l'indice 2. En effet, le coefficient d'intensité de chaque raie d'une transition $^2\Sigma - ^2\Sigma$ est, selon MULLIKEN [37] :

$$S_J^R = \frac{(J'' + 1)^2 - 1/4}{J'' + 1}, \quad S_J^Q = \frac{(2J'' + 1)}{4J''(J'' + 1)},$$

$$S_J^P = \frac{J''^2 - 1/4}{J''}.$$

Ces formules montrent que, dans les deux branches P et R, les composantes pour lesquelles $J = K + 1/2$, c'est-à-dire P_1 et R_1 , ont une intensité supérieure à celle des composantes pour lesquelles $J = K - 1/2$, c'est-à-dire P_2 et R_2 . La

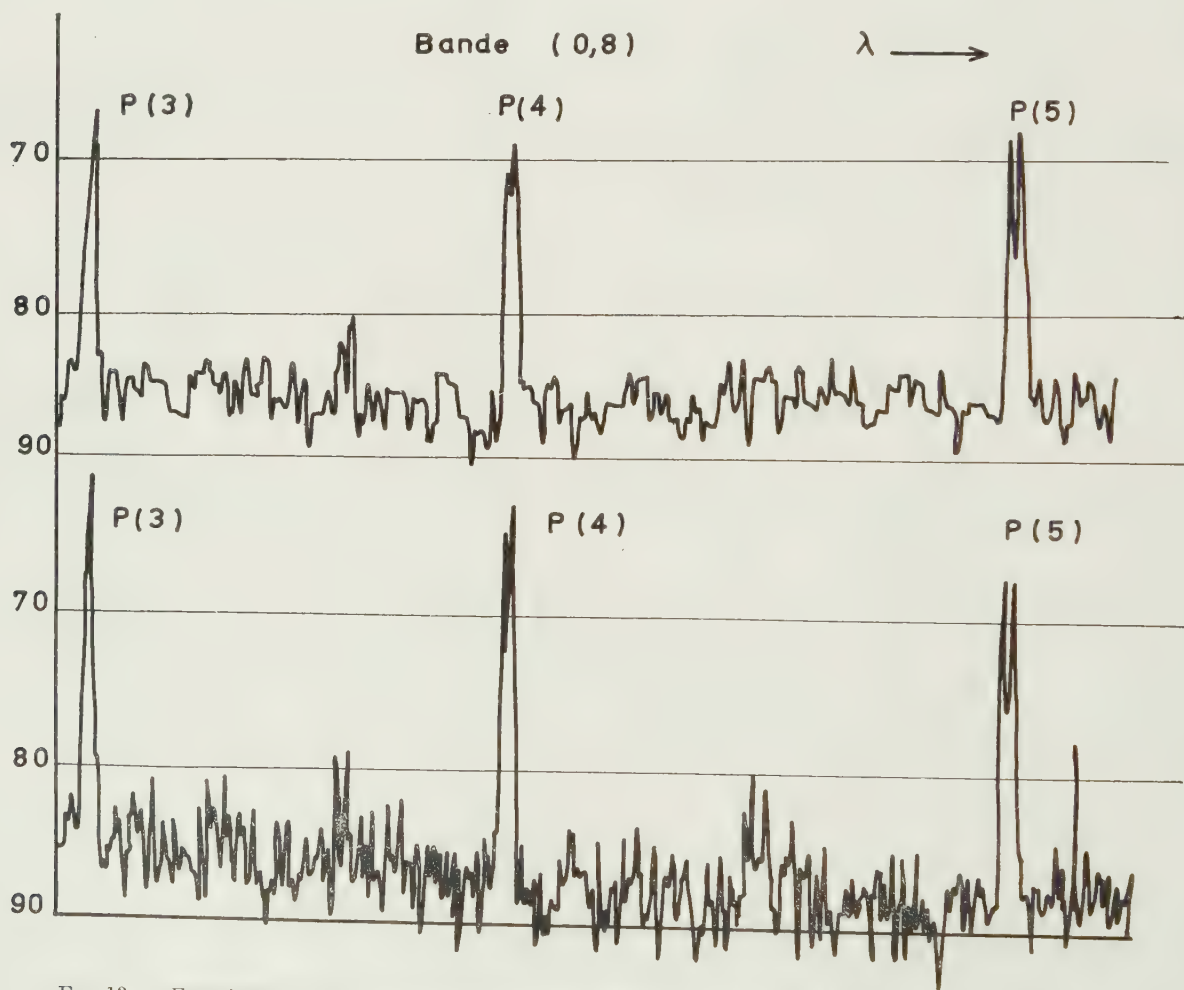


FIG. 13. — Enregistrement microphotométrique de 3 raies P de la bande (0,8) du système $B \ ^2\Sigma^+ \text{ de OH}$.
On constate, qu'en moyenne, la composante rouge est plus intense.

différence d'intensité est insignifiante pour les grandes valeurs de K mais sensible pour les faibles valeurs de K. Cette différence est très importante car elle est le seul critère permettant de déterminer quelle branche est P₁ ou R₁ et quelle branche est P₂ ou R₂.

A titre d'exemple, la figure 13 représente deux enregistrements microphotométriques des raies P(3), P(4) et P(5) de la bande (0,8) provenant de deux plaques différentes.

La différence d'intensité entre les deux composantes est faible, mais en moyenne, la composante rouge est plus intense et doit être affectée de l'indice 1. Ainsi, la différence P₁ — P₂ directement proportionnelle à $\gamma' - \gamma''$ est négative. Comme γ' est très petit comparé à γ'' il s'ensuit que γ' est positif. Des considérations théoriques (MULLIKEN) prévoient également des γ positifs pour les différents niveaux de l'état A $^2\Sigma^+$ de OH.

La figure 14 représente la variation de γ'' avec v .

γ''_6 est probablement moins bien connu que γ''_7 et γ''_8 car notre spectrographe a une assez mauvaise définition dans la région de la bande (0,6).

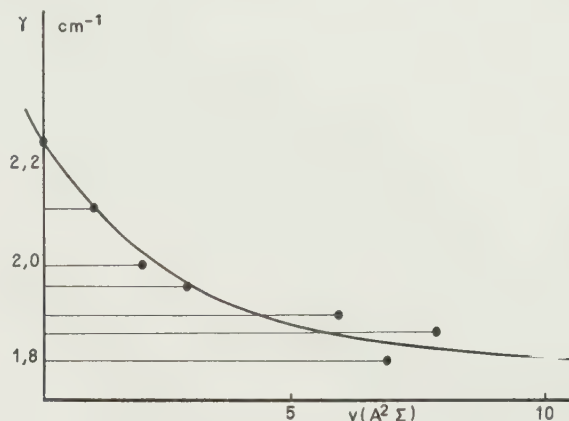


Fig. 14. — Graphique représentant la variation de γ'' avec v pour l'état A $^2\Sigma^+$ de OH. Les quatre premières valeurs de γ'' ont été obtenues par DICKE et CROSSWHITE à partir du spectre A $^2\Sigma - X^2\Pi$ de OH.

TABLEAU V

CONSTANTES MOLÉCULAIRES DE ROTATION DES NIVEAUX A $^2\Sigma^+$ ET B $^2\Sigma^+$ DE OH

État A $^2\Sigma^+$

v	B.			D _r .10 ³			H _v .10 ⁶	
	BARROW	MICHEL	AUTEUR	BARROW	MICHEL	AUTEUR	MICHEL	AUTEUR
6	11,54	11,444 ₈	11,44 ₃	3,1	3,19	2,80	2,5	— 1,9
7	10,20	10,095 ₂	10,13 ₅	4,1	4,0 ₀	3,72	4,3	— 1,8
8	8,46	8,341 ₇	8,35 ₂	5	5,1 ₅	5,3 ₅	—	— 7
9	—	—	5,96 ₅	—	—	9,60	—	— 12

État B $^2\Sigma^+$

0	5,19 ₅	5,122 ₅	5,09	1,5	1,6 ₉	1,0 ⁶	4,0	-3
1	4,20	—	4,16	2	—	3,3 ₅	—	—

VALEURS DE γ (cm⁻¹)

État A $^2\Sigma^+$

v	MICHEL	AUTEUR
6	— 0,0 ₂	+ 0,189
7	— 0,15 ₄	+ 0,180
8	— 0,19 ₃	+ 0,185

État B $^2\Sigma^+$

v	MICHEL	AUTEUR
0	— 0,07 ₄	+ 0,04

II. ÉTUDE DÉTAILLÉE DU SYSTÈME
B $^2\Sigma^-$ — A $^2\Sigma^+$ DE OD.

a) Généralités.

Le spectre de OD a été observé pour la première fois par H. SCHUBER, L. REINERBECK et A. MICHAEL [1] qui l'attribuent à OD. L'analyse de rotation, incorrecte, a été modifiée par BARROW [2] qui attribue ce spectre à la transition électronique B $^2\Sigma^-$ — A $^2\Sigma^+$ de OD neutre.

Pour étudier ce système, nous avons utilisé tout d'abord le même dispositif expérimental que pour OH puis, une décharge sous faible pression dans D₂O gazeux passant à travers une cathode creuse. Celle-ci est constituée par un cylindre fendu, et l'anode par un fil fin parallèle au cylindre. On a alors une émission brillante au centre de la cathode.

Si la vapeur de D₂O ne s'écoule pas rapidement, la concentration en D₂ augmente et donne un spectre moléculaire masquant le système B $^2\Sigma^-$ — A $^2\Sigma^+$ de OD. La concentration électronique et le courant de décharge sont bien plus

TABLEAU VI
NOMBRES D'ONDES DES ORIGINES
OU DES TÊTES DES BANDES
DU SYSTÈME B $^2\Sigma^-$ — A $^2\Sigma^+$ DE OD.

	7	8	9	10	11
0	23014	21588	20307 20303	19192 19186	18260
1	23562	22132	21585 20854	19185	18260
2	23917	22496	—	—	18807

Première ligne : nombre d'ondes des têtes de bandes d'après [1].

Deuxième ligne : nombre d'ondes des origines de bandes d'après [2].

Troisième ligne : nombre d'ondes des origines de bandes d'après nos mesures.

TABLEAU VII

NOMBRES D'ONDE DE RAIES DE ROTATION DES BANDES (0,8), (0,9), (0,10), (0,11) ET (1,11)
DU SYSTÈME B $^2\Sigma^-$ — A $^2\Sigma^+$ DE OD

BANDES K	(0,8)		(0,9)		(0,10)		(0,11)		(1,11)	
	R	P	R	P	R	P	R	P	R	P
0			20307,6		19190,8		18267,5		18814,4	
1			20307,6	20288,6	19190,8	19174,1	266,0	18251,2	812,5	18794,4
2			300,4	272,8	186,4	159,0	265,3	238,7	808,7	784,4
3	21568,5	21526,3	288,5	249,8	177,1	138,7	259,7	221,4	800,5	767,1
4	342,5	490,2	269,9	220,2	162,7	113,6	251,2	201,7	788,9	745,3
5	509,9	450,2	245,0	184,4	143,7	083,5	238,7	178,8	772,7	719,3
6	476,1	405,7	214,7	143,1	120,0	049,4	223,2	152,6	754,5	690,9
7	434,0	351,7	177,6	096,3	091,3	010,2	204,5	123,2	728,9	656,8
8	382,4	287,1	136,6	043,8	059,0	18966,5	183,1	089,8	701,2	620,0
9	327,0	223,0	088,2	19985,6	021,6	918,8	159,0	056,7	670,1	589,3
10	268,1	150,0	035,0	922,1	18980,0	866,6	131,7	019,4	635,3	537,2
11	194,7	070,9	19976,4	854,2	934,7	811,1	102,3	17980,1	597,8	491,1
12	118,8	20983,4	912,6	779,8	885,2	751,5	072,0	937,8	557,1	441,8
13	036,3	893,6	844,1	700,6	832,3	688,8	040,4	896,0	515,1	391,5
14	20947,6	795,3	768,8	616,0	775,9	622,9	006,7	852,8	466,8	335,5
15	854,7	691,5	691,9	528,4	717,1	554,2	17972,5	809,5	418,9	283,0
16	650,2		608,4	435,9	655,4	483,2	938,0	766,9		227,7
17			521,4	341,2	591,1	410,2	906,6	724,8		172,2
18			429,7	240,8	525,7	332,4	876,5			
19					458,3	265,3	832,9			

petits que dans le dispositif de la figure 2. La température apparente de vibration est également plus basse et l'émission continue près de la limite de dissociation est absente.

La figure 15 montre la bande (0,10) de OD photographiée à grande dispersion avec l'étincelle comme source d'émission. Le dédoublement de spin caractéristique des transitions $^2\Sigma - ^2\Sigma$ est nettement visible pour des valeurs élevées du nombre quantique de rotation.

b) *Analyse de vibration.*

Le Tableau VI donne la classification de vibration de ce système. Nous observons également les bandes (1,8), (1,9), (1,10) et (1,12) dont les nombres d'onde des origines (d'après nos mesures) ne figurent pas dans le Tableau VI l'analyse de rotation de ces bandes n'ayant pu être faite avec précision.

c) *Analyse de rotation.*

Nous avons analysé la structure de rotation des bandes (0,8), (0,9), (0,10), (0,11) et (1,11). Les raies des bandes (0,8) et (1,11) ont été mesurées sur des agrandissements photographiques.

Dans le Tableau VII, nous avons réuni les nombres d'onde des raies de rotation des bandes mesurées. Les doublets ont été remplacés par la valeur moyenne de leurs composantes. Dans le Tableau VIII nous donnons des valeurs approchées pour la bande (1,9).

TABLEAU VIII

NOMBRES D'ONDES APPROXIMATIFS
DE LA BANDE (1,9),
DU SYSTÈME B $^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^-$ DE OD

K	R	P	K	R	P
0	20854	—	—	—	—
1	853	20838	7	20792	2063
2	844	820	8	655	—
3	829	795	9	600	510
4	807	764	10	—	440
5	779	725	11	471	365
6	744	681	12	398	282

d) *Dédoublement de spin.*

Le dédoublement de spin du système B $^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ de OD est nettement visible sur

TABLEAU IX

« COMBINAISONS DE DIFFÉRENCES » POUR LES BANDES AYANT LE MEME NIVEAU DE VIBRATION $v = 0$
DE L'ÉTAT ÉLECTRONIQUE SUPÉRIEUR

K	(0,8)	(0,9)	(0,10)	(0,11)	MOYENNE (0,9), (0,10), (0,11)	VALEURS CALCULÉES PAR BARROW [2]
1	—	18.93	16.73	—	17.83	16.5
2	—	27.54	27.39	26.60	27.18	27.4
3	37.52	38.74	38.42	38.25	38.47	38.3
4	52.83	49.73	49.11	49.48	49.44	49.2
5	59.67	60.59	60.25	59.89	60.24	60.0
6	70.44	71.57	70.55	70.58	70.90	70.8
7	82.26	81.37	81.11	81.35	81.28	81.5
8	95.34	92.78	92.49	93.25	92.84	92.1
9	104.04	102.56	102.86	102.38	102.60	102.6
10	113.04	112.86	113.37	112.34	112.52	112.9
11	123.77	122.16	123.53	122.24	122.26	123.2
12	134.92	132.75	133.68	134.18	133.54	133.3
13	142.67	143.53	143.48	144.35	143.79	143.2
14	152.35	152.73	152.93	153.85	153.17	153.0
15	163.18	163.52	162.92	163.03	163.16	162.7
16	—	172.52	172.16	171.10	171.93	172.1
17	—	180.16	180.89	181.83	180.96	181.4
18	—	188.98	193.28	—	191.13	190.4

TABLEAU X

« COMBINAISONS DE DIFFÉRENCES » POUR LES BANDES
AYANT LE MÊME NIVEAU DE VIBRATION $v = 9$
DE L'ÉTAT ÉLECTRONIQUE INFÉRIEUR.

K	$\Delta_2 F'_0$ POUR LES BANDES	
	(0,9)	(1,9)
1	34.73	34
2	57.75	58
3	80.17	80
4	104.10	104
5	126.81	126
6	148.77	148
7	170.91	—
8	192.04	192
9	214.43	215
10	233.91	235

la figure 15. L'écartement des deux composantes de chaque doublet est faible d'où des mesures assez imprécises. La différence $\gamma' - \gamma''$ est d'environ $0,08 \text{ cm}^{-1}$, valeur en accord avec les relations isotopiques.

e) *Détermination des constantes moléculaires.*

Dans le Tableau IX, nous avons réuni les différences de combinaisons, $\Delta_2 F'_0$ relatives au niveau

supérieur $v' = 0$ et, dans le Tableau X, les valeurs $\Delta_2 F'_0$ relatives au niveau inférieur $v'' = 9$. Dans le Tableau XI figurent les constantes moléculaires relatives aux états $A \ ^2\Sigma^+$ et $B \ ^2\Sigma^+$ de OD.

TABLEAU XI

CONSTANTES DE ROTATION B ET D
POUR L'ÉTAT $A \ ^2\Sigma$ ($v = 8, 9, 10, 11$)
ET L'ÉTAT $B \ ^2\Sigma$ ($v = 0, 1$)

ÉTAT $A \ ^2\Sigma$				
v	B (cm^{-1})		D. 10^4 (cm^{-1})	
	BARROW	AUTEUR	BARROW	AUTEUR
8	6.26	6.30	—	8.8
9	5.79	5.78	8.5	8.2
10	5.23	5.24	10.0	10.0
11	—	4.56	—	13.8

ÉTAT $B \ ^2\Sigma$				
v	B (cm^{-1})		D. 10^4 (cm^{-1})	
	BARROW	AUTEUR	BARROW	AUTEUR
.....	2.74	2.75	—	2.6
10	—	2.48	—	6.3

TROISIÈME PARTIE

Prédissoiation par rotation du niveau $B \ ^2\Sigma^+$ de la molécule OH

I. DESCRIPTION GÉNÉRALE.

Il semble extrêmement probable que le niveau de vibration le plus bas de l'état supérieur $B \ ^2\Sigma$ observé ici soit $v' = 0$ car, s'il n'en était pas ainsi, la courbe de potentiel serait plus profonde et par conséquent on devrait trouver des bandes plus intenses du côté des courtes longueurs d'onde. On peut donc admettre que l'intervalle de vibration trouvé, soit 660 cm^{-1} pour OH, représente bien $\Delta G_{1/2}$. BARROW admet une expression à trois termes pour représenter $G(v)$.

$$G(v) = \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 - \omega_e y_e (v + 1/2)^3.$$

En utilisant les relations isotopiques entre OH et OD, il obtient :

$$\begin{aligned}\omega_e &= 939,95 \text{ cm}^{-1}, \\ \omega_e x_e &= 105,04 \text{ cm}^{-1}, \\ \omega_e y_e &= 21,5 \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

Ces équations conduisent aux termes de vibration suivants :

$$\begin{aligned}G(0) &= 441.0 \text{ cm}^{-1}, \quad G(2) = G \text{ max.} = 1353 \text{ cm}^{-1} \\ G(1) &= 1101.0 \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

$G(2)$ se trouve près du point d'inversion.

L'énergie de dissociation D_e du niveau $B \ ^2\Sigma$ est de 1315 cm^{-1} seulement. On obtient cette valeur en supposant $D_e (X^2 \Pi_g) = 37297 \text{ cm}^{-1}$. Si cette valeur est correcte, le niveau $v' = 2$ de $B \ ^2\Sigma^+$ est situé au-dessus de la limite de dissociation. En fait, on n'observe pas de bandes à $v' = 2$, ce qui confirme le résultat précédent.

L'arrêt des branches P et R dans le système $B \ ^2\Sigma - A^+ \ ^2\Sigma^+$ peut être dû soit à la prédissoiation du niveau inférieur [35] soit à celle du niveau supérieur. MICHEL a signalé une perturbation en intensité dans la bande (0,8) pour $K'' \geq 6$. Nos clichés ne montrent rien de semblable. Toute-

fois, il semble y avoir, pour cette bande, une perturbation à R(12) et P(14). Nous observons P(13) et R(10) mais il est difficile de faire une hypothèse sur R(11) qui est « blend » avec des raies de la bande (1,9).

On trouve un arrêt bien mieux marqué dans les

bandes (0,7) et (1,9) que l'on doit attribuer à la prédissociation du niveau supérieur. Dans nos spectres, les dernières raies visibles sont R(7) et P(8) pour la bande (1,9) et, R(14) et P(16) pour la bande (0,7) (fig. 8 et 16). La raie P(9) de la bande (1,9) existe probablement mais elle se trouve

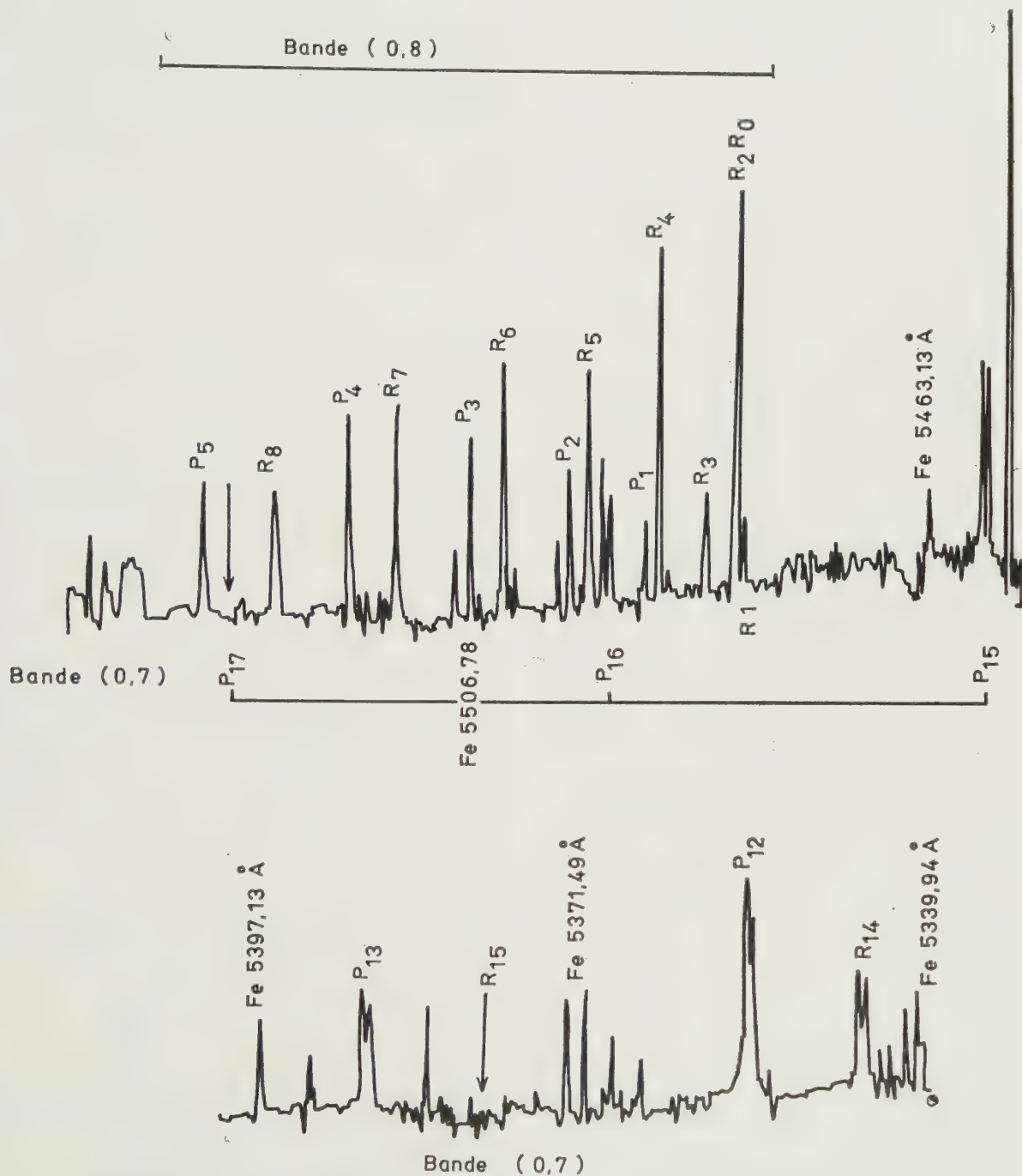


FIG. 16. — Enregistrement au microdensitomètre Vassy de la bande (0,7) du système $B^2\Sigma - A^2\Sigma$ de OH entre 5460-5500 Å et 5340-5400 Å. On voit l'arrêt des branches à R(14) et P(16).

La position des premières raies manquantes est indiquée par une flèche.

confondue avec la raie P(9) de la bande (0,8). Ces données montrent que les branches R et P s'arrêtent pour des valeurs différentes des nombres quantiques de rotation de l'état inférieur. Par conséquent, les perturbations observées doivent être attribuées au niveau supérieur.

En effet, pour une transition $^2\Sigma - ^2\Sigma$, les raies de rotation sont données par les relations suivantes : pour la branche R :

$$R(K) = v_0 + F'_{v'}(K+1) - F''_{v''}(K),$$

pour la branche P :

$$P(K) = v_0 + F'_{v'}(K-1) - F''_{v''}(K).$$

Pour une branche donnée d'une bande (v' , v''), les raies de rotation sont émises aussi longtemps que les deux termes $F'_{v'}(K \pm 1)$ et $F''_{v''}(K)$ ne sont pas perturbés par la prédissociation. Si le niveau supérieur v' est perturbé pour des nombres quantiques K plus grands que K_1 , ce sont seulement les raies correspondant aux termes $F'(K_1+1)$, $F'(K_1+2)$, etc., qui seront absentes. Dans un spectre d'émission, seules les transitions à $F'(K_1)$, $F'(K_1-1)$, $F'(K_1-2)$, etc., devront être considérées. La branche R se terminerait alors à $R(K)$ pour $K = K_1 - 1$ et la branche P à $P(K)$ pour $K = K_1 + 1$. Ainsi, lorsque le niveau supérieur est perturbé, les raies $P(K)$ et $R(K)$ disparaissent pour des valeurs différentes de K .

De même lorsque le niveau inférieur v'' est perturbé pour les nombres quantiques de rotation K plus grands que K_1 , les termes $F''(K_1+1)$, $F''(K_1+2)$, etc., sont absents. On voit d'après les formules ci-dessus que, si le niveau inférieur est perturbé, les branches R et P disparaissent pour la même valeur de $K = K_1$.

Il est évident que, pour les bandes ayant le même niveau de vibration v' , la perturbation se manifestera pour la même valeur du nombre quantique de rotation K .

Ainsi, BENOIST [5] a observé la bande (1,6) jusqu'à P(7) et R(6). En réalité, nous observons trois raies supplémentaires :

$$R(7) \quad 21439 \text{ cm}^{-1},$$

$$P(8) \quad 21200 \text{ cm}^{-1},$$

$$P(9) \quad 21061 \text{ cm}^{-1}.$$

Ce sont les dernières de la bande (1,6) qui s'arrête brusquement. Ceci semble confirmer l'hypothèse d'une perturbation du niveau supérieur $v' = 1$ commun aux bandes (1,6) et (1,9). Le même phénomène se produit pour les bandes (0,6) et (0,7) qui ont en commun le niveau supérieur

$v' = 0$. Leurs branches P et R s'arrêtent brusquement à P(16) et R(14) respectivement.

La prédissociation des niveaux supérieurs $v' = 0$ et $v' = 1$ semble être due à la rotation moléculaire [39].

II. PRÉDISSOCIATION PAR ROTATION.

La prédissociation par rotation n'étant qu'une perturbation particulière, les règles de sélection de KRONING lui sont applicables :

1) les deux états doivent avoir le même moment angulaire total J , soit $\Delta J = 0$;

2) les deux états doivent avoir la même multiplicité, soit $\Delta S = 0$;

3) Λ étant la composante du moment angulaire orbital résultant des électrons suivant l'axe internucléaire, les deux états doivent avoir $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$.

4) les deux états doivent être soit tous deux positifs, soit tous deux négatifs, soit $+\leftarrow| \rightarrow -$.

5) pour des noyaux identiques, les deux états doivent avoir la même symétrie dans le noyau, soit $a \leftarrow | \rightarrow s$.

Dans le cas de prédissociation par rotation, les règles de sélection de KRONING sont toujours satisfaites puisque la molécule reste dans le même état électronique. Une prédissociation peut apparaître dès que la limite de dissociation est atteinte. Néanmoins, dans de nombreux cas, des niveaux de rotation bien définis ont été observés au-dessus de la limite de dissociation. Dans le cas classique de HgH, la structure de rotation s'arrête brusquement, mais au-dessus de la limite de dissociation et à une distance de celle-ci variable avec le quantum de vibration de l'état considéré. L'explication en est obtenue par application du principe de FRANCK-CONDON. Si nous considérons une molécule sans vibration, mais avec rotation, la distance internucléaire r prend une valeur r_c telle que la force centrifuge équilibre la force de rappel, soit :

$$V'_0(r_c) = \mu \omega^2 r_c,$$

avec μ = masse réduite ; ω = vitesse angulaire.

Soit P le moment cinétique, on a $P = I\omega = \mu r_c^2 \omega$ et l'équation précédente devient

$$(12) \quad V'_0(r_c) = \mu \frac{P^2}{\mu^2 r_c^4} r_c = \frac{P^2}{\mu r_c^3}.$$

$V'_0(r_c)$ étant la dérivée de l'énergie potentielle $V_0(r)$ pour $r = r_c$, c'est-à-dire la force de rappel pour une distance internucléaire r_c dans le cas d'une molécule sans rotation.

De la relation (12) on peut tirer la distance internucléaire d'équilibre r_c pour la molécule avec rotation. On a $r_c > r_e$, r_e étant la distance inter-

nucléaire d'équilibre pour un rotateur rigide.

Si la molécule vibre autour de sa nouvelle position d'équilibre, la force de rappel est obtenue en retranchant la force centrifuge de la force de rappel pour la molécule sans rotation, soit

$$V'_0(r) - \frac{P^2}{\mu r^3}.$$

Cette quantité est la dérivée de

$$(13) \quad V(r) = V_0(r) + \frac{P^2}{2\mu r^2},$$

qui, vis-à-vis de r , doit avoir la même signification pour la molécule avec rotation que $V_0(r)$ pour la

molécule sans rotation. $V(r)$ donné par l'équation (13) est l'énergie potentielle effective pour le système en rotation ; son minimum donne la position d'équilibre r_e , et sa dérivée donne la force de rappel pour la vibration. Le terme $\frac{P^2}{2\mu r^2}$ est l'énergie cinétique de rotation qui est, d'après la mécanique ondulatoire : $\frac{\hbar J(J+1)}{8\pi^2 c\mu r^2}$ quand le moment angulaire est J . L'énergie potentielle effective (en cm^{-1}) est,

$$V_J(r) = V_0(r) + \frac{\hbar}{8\pi^2 c\mu r^2} J(J+1).$$

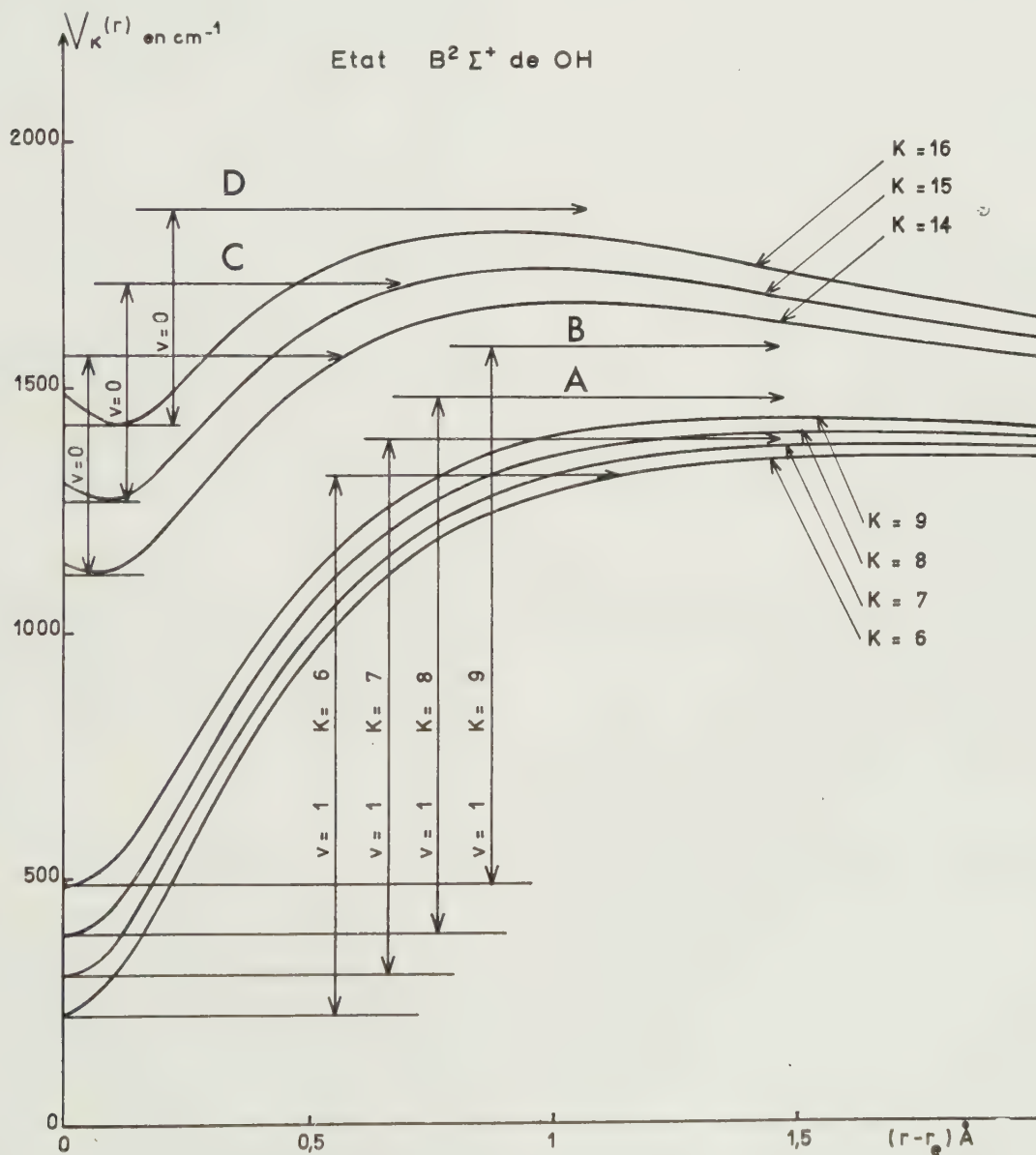


FIG. 17. — Courbes de potentiel effectif pour l'état $B^2\Sigma^+$ de OH.

Dans le cas (b) de HUND, qui est celui de l'état $B \ ^2\Sigma^+$ de OH, J est remplacé par K, étant donné que l'énergie de rotation ne dépend, en première approximation, que de K.

La figure 17 représente les courbes de potentiel effectif pour l'état $B \ ^2\Sigma^+$ de OH.

Pour $V_0(r)$, nous avons choisi la fonction potentielle de MORSE

$$(14) \quad V_0(r) = D_e [1 - e^{-\beta(r-r_e)}]^2,$$

où D_e est l'énergie de dissociation, r_e , la distance internucléaire d'équilibre (minimum de la courbe potentielle) et

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e \hbar}} \omega_e = 1,2177 \omega_e \sqrt{\frac{\mu_A}{D_e}},$$

μ_A étant la masse réduite en unités de poids atomiques (échelle Aston) et D_e en cm^{-1}

$$\mu_A = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{16.1}{16 + 1} = \frac{16}{17},$$

$\omega_e = 939.95 \text{ cm}^{-1}$ (BARROW).

L'énergie de dissociation déduite des formules de MORSE, s'écrit :

$$(15) \quad D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e},$$

et donne $D_e = 2102,8 \text{ cm}^{-1}$ avec les valeurs de BARROW [2]. La formule (15) suppose que $\Delta G_{v+1/2}$ est une fonction linéaire de v et conduit, en général, à des valeurs de D_e trop fortes. Nous avons préféré utiliser la valeur expérimentale $D_e = 1315 \text{ cm}^{-1}$.

Pour les grandes valeurs de r , toutes les courbes $V_K(r)$ s'approchent asymptotiquement de la valeur $V_0(\infty)$, limite de dissociation de l'état. Toutefois, à la différence de $V_0(r)$, les $V_K(r)$ possèdent, en général, un maximum et un minimum. Lorsque K augmente, le minimum devient de moins en moins profond et, pour une certaine valeur de K, le minimum et le maximum coïncident, donnant un point d'inflexion ; les niveaux de rotation encore plus élevés n'ont plus ni minimum ni maximum. Pour ces états, la molécule est mécaniquement instable. Les niveaux de vibration réels de la figure 17 sont obtenus en ajoutant l'énergie de vibration à l'énergie du minimum de chaque courbe $V_K(r)$. On voit que l'on a des niveaux de rotation stables bien au-dessus de l'énergie de dissociation. Ils sont stables en ce sens que la molécule est séparée de l'état dissocié par une barrière de potentiel. Pour passer à l'état dissocié, la distance internucléaire devrait augmenter brusquement d'une grande quantité ce qui

est contraire au principe de FRANCK-CONDON. On peut voir, sur la figure 17 que plus la molécule vibre fortement, plus la valeur de K pour laquelle la barrière de potentiel peut être surmontée est petite. Il s'ensuit que l'énergie du dernier niveau de rotation stable diminue quand v augmente.

III. COURBE LIMITE DE DISSOCIATION [44].

La figure 17 montre que la perturbation observée peut être due à la rotation. Les niveaux A et C doivent se trouver en-dessous du maximum de potentiel et les niveaux B et D au-dessus du maximum de potentiel. Ceci est réalisé aux approximations près ; en effet, la fonction de MORSE ne représente pas exactement le potentiel réel, surtout au voisinage de la dissociation. La constante ω_e , utilisée pour le calcul de β , est connue avec assez peu de précision.

Nous avons pour l'énergie de rotation

$$F(K) = BK(K+1) - DK^2(K+1)^2,$$

ce qui donne pour les derniers niveaux de rotation observés

pour $v = 0$

$$F(15) = 1157,6 \quad \text{et} \quad G(0) + F(15) = 1598,6$$

pour $v = 1$

$$F(8) = 282,42 \quad \text{et} \quad G(1) + F(8) = 1383,42$$

Pour les premiers niveaux manquants, nous avons de même :

pour $v = 0$

$$F(16) = 1236,5 \quad \text{et} \quad G(0) + F(16) = 1677,5$$

pour $v = 1$

$$F(9) = 347,7 \quad \text{et} \quad G(1) + F(9) = 1448,7$$

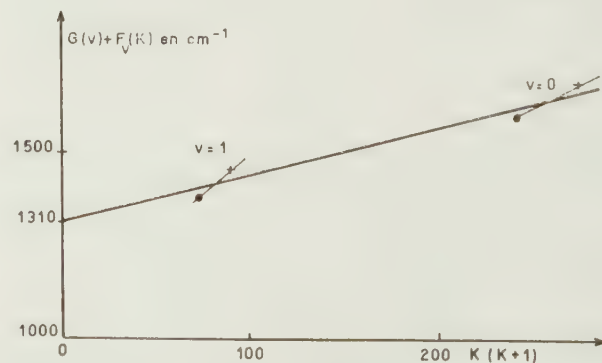


FIG. 18. — Courbe limite de dissociation de l'état $B \ ^2\Sigma^+$ de OH.

Dans la figure 18, on a porté en abscisses $K(K+1)$ et en ordonnées $G(v) + F_v(K)$. Les

points indiquent l'énergie du dernier niveau de rotation observé et les croix, l'énergie du premier niveau de rotation absent. Si l'on trace les maxima des courbes de potentiel effectif en fonction de $K(K+1)$ la courbe obtenue devrait passer entre chaque couple point-croix. Ceci n'étant pas réalisé à cause de l'imprécision de la courbe $V_0(r)$ nous avons tracé *a priori* la courbe de la figure 18. Cette dernière n'est pas une droite en général car les maxima de $V_K(r)$ ne s'obtiennent pas pour la même valeur de r . Quand K décroît les maxima des courbes de potentiel effectif se déplacent vers les r croissants. Ainsi la courbe de la figure 18, qui est une courbe limite de dissociation, devrait avoir une

tangente horizontale pour $K(K+1) = 0$. S'il n'en était pas ainsi, les maxima des courbes de potentiel effectif s'obtiendraient pour le même r et la courbe $V_0(r)$ aurait donc un maximum. Dans le cas de l'état $B^2\Sigma^+$ de OH, deux couples de point-croix $v = 0$ et $v = 1$, sont seulement disponibles pour tracer la courbe limite de dissociation ; il est donc impossible d'en tirer des informations quant à l'aspect de la courbe $V_0(r)$. Il est tout de même intéressant de noter que pour $K(K+1) = 0$ nous obtenons une valeur de $V_0(\infty)$ voisine de la valeur expérimentale D_e , ce qui semble en faveur de l'hypothèse d'une dissociation par rotation.

QUATRIÈME PARTIE

Probabilités de transition

La comparaison entre l'intensité mesurée et l'intensité calculée des bandes électroniques fournit de précieux renseignements sur les caractéristiques physiques de la source : température de vibration et population des divers niveaux de vibration.

L'intensité, en émission, d'une bande de vibration appartenant à une transition électronique est

$$(16) \quad I(v'v'') = DN(v') E_{v'v''} P(v'v''),$$

où D est une constante tenant compte de la géométrie de la source et des unités $N(v')$, la population du niveau v' de l'état électronique supérieur, $E_{v'v''}$, l'énergie de la radiation émise et :

$$(17) \quad P(v'v'') = \frac{64\pi^4}{3h^4 c^3} E_{v'v''}^3 |R_{v'v''}|^2 = \text{Cte } p_{v'v''} E_{v'v''}^3.$$

On définit $R_{v'v''}$, moment de transition, par :

$$(18) \quad R_{v'v''} = \int \psi'^* M \psi'' d\tau.$$

M étant le moment électrique dipolaire ; ψ' et ψ'' , les fonctions propres totales : électronique, vibration et de rotation ; ψ'^* conjugué harmonique de ψ' .

On peut négliger la rotation, son influence étant négligeable par rapport aux erreurs commises dans les approximations usuelles [15]. La fonction d'onde s'écrit alors :

$$\psi = \psi_v \psi_e$$

En outre, le moment électrique dipolaire M peut être considéré comme la résultante de deux

composantes : l'une, due aux électrons, l'autre, due aux noyaux et l'on écrit

$$M = M_e + M_n.$$

En tenant compte de $\psi_v^* = \psi_v$, on a

$$(19) \quad R_{v'v''} = \int \psi_e'^* \psi_v' M_e \psi_e'' \psi_v'' d\tau + \int \psi_e'^* \psi_v' M_n \psi_e'' \psi_v'' d\tau.$$

Après avoir effectué les simplifications classiques [22], nous obtenons

$$(20) \quad R_{v'v''} = \int \psi_v' \psi_v'' dr \int \psi_e'^* M_e \psi_e'' d\tau_e.$$

La deuxième intégrale de la relation précédente

$$(21) \quad R_e(r) = \int \psi_e'^* M_e \psi_e'' d\tau_e,$$

est le moment de transition électronique.

L'équation (20) devient :

$$(22) \quad R_{v'v''} = \int \psi_v' R_e(r) \psi_v'' dr.$$

Diverses hypothèses ont été faites sur $R_e(r)$. Tout d'abord, on a considéré que $R_e(r)$ varie peu avec la distance internucléaire et l'on a pris

$$(23) \quad R_e(r) \simeq R_e = \text{Cte.}$$

Cette approximation a été améliorée par FRAZER [14] qui définit R_e comme fonction de la dis-

tance internucléaire moyenne : $R_e = R_e(\bar{r}_{v'v''})$ avec

$$\bar{r}_{v'v''} = \frac{\int \psi'_v \psi''_v r dr}{\int \psi'_v \psi''_v dr},$$

$r_{v'v''}$ étant le « centroïde r ».

En combinant (17) et (22) nous obtenons :

$$P(v'v'') = \text{Cte } E_{v'v''}^3 R_e^2(\bar{r}_{v'v''}) \left| \int \psi'_v \psi''_v dr \right|^2 \\ = \text{Cte } E_{v'v''}^3 P_{v'v''} = \text{Cte } E_{v'v''}^3 R_e^2(\bar{r}_{v'v''}) Q_{v'v''},$$

$P_{v'v''}$ est la probabilité relative de transition et $Q_{v'v''} = \left| \int \psi'_v \psi''_v dr \right|^2$, le carré de l'intégrale de superposition ou, selon la terminologie de BATES (1952), le facteur de FRANCK-CONDON.

Avec les définitions précédentes (16) devient

$$(24) \quad I(v'v'') = \text{DN}(v') E_{v'v''}^3 R_e^2(\bar{r}_{v'v''}) Q_{v'v''}.$$

I. FACTEURS DE FRANCK-CONDON.

La fonction d'onde ψ doit satisfaire à l'équation de SCHRÖDINGER (équation d'onde) :

$$\Delta^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0.$$

Après la séparation des variables on trouve :

$$(25) \quad \frac{d^2 \psi(v)}{dr^2} + \frac{8\pi^2 \mu_A}{h^2} [E - U(r)] \psi(v) = 0,$$

où $\mu_A = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}$ est la masse réduite ; $U(r)$, la fonction potentielle et E , l'énergie totale.

Pour résoudre cette équation, on doit faire des hypothèses sur la forme de la fonction potentielle $U(r)$. Diverses fonctions ont été proposées pour représenter l'oscillateur moléculaire : oscillateur harmonique, oscillateur anharmonique ; oscillateur anharmonique distordu ; fonction de MORSE, de HULBURT-HIRSCHFELDER et de PÖSCHL-TELLER.

Des méthodes analytiques et numériques ont été employées pour le calcul des facteurs de FRANCK-CONDON. HUTCHISSON [25] a employé une méthode analytique pour le calcul des « intégrales de superposition » pour l'oscillateur harmonique puis pour l'oscillateur anharmonique dans le cas des molécules homonucléaires. DUNHAM a étendu la méthode aux molécules hétéronucléaires.

BATES [6] a publié des tables à double entrée, basées sur la formule de HUTCHISSON, qui permettent un calcul rapide des facteurs de FRANCK-

CONDON. GAYDON et PEARSE [16] ont développé une méthode de distorsion des fonctions d'onde d'un oscillateur harmonique de façon à ce que les fonctions d'onde obtenues à partir de ces fonctions d'onde distordues puissent se superposer à celles dues à une courbe de potentiel de MORSE. Cette méthode a été améliorée par Miss PILLOW [41] et appliquée à de nombreuses molécules.

a) Méthode de distorsion de la fonction d'onde.

Pour les niveaux de vibration les plus bas, on admet que l'on a affaire à un simple oscillateur harmonique. Pour les niveaux plus élevés ($v > 2$), on peut utiliser la méthode dite de « distorsion » qui consiste à modifier l'échelle des distances internucléaires r de façon à tenir compte du fait que la courbe de potentiel n'est pas une parabole mais est de la forme :

$$U = D_e (1 - e^{-\beta x})^2 \quad \text{avec} \quad x = r - r_e.$$

Le méthode de la distorsion part de la fonction d'onde de l'oscillateur harmonique

$$(26) \quad \psi_v(x) = C_v e^{-\frac{z^2}{2}} \cdot H_v(z) \quad z = \sqrt{\alpha} x,$$

qui est solution de l'équation (25) pour $U = 2\pi^2 \omega^2 \mu^2 c^2 x^2$, $C_v = \left\{ \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{2^v v!} \right\}^{1/2}$ est

le facteur de normalisation et $\alpha = \frac{4\pi^2 \mu c \omega}{h}$ [40]

avec les notations habituelles. $H_v(z)$ est le polynôme d'Hermite de degré v .

$$H_0(z) = 1, \quad H_1(z) = 2z.$$

La loi de récurrence :

$$H_n(z) = 2zH_{n-1}(z) + 2(n-1)H_{n-2}(z) = 0$$

permet facilement le calcul des termes de degré supérieur.

Pour passer à l'oscillateur anharmonique, plusieurs artifices de calcul ont été adoptés.

Ils consistent à admettre que la fonction d'onde reste inchangée

— soit lorsque l'énergie potentielle reste la même ;

— soit lorsque le nombre quantique de vibration reste inchangé.

Dans le deuxième cas, on obtient pour les nouvelles abscisses r de la fonction d'onde, les expressions suivantes :

$$(27) \quad \beta^2 x_0^2 (1 - \beta^2 x_0^2/4) = [1 - \exp(-\beta x)]^2,$$

$$r_1 = r_e + x_1 = r_e - 2,303 \beta^{-1}$$

$$\log [1 - \beta x_0 (1 - \beta^2 x_0^2/4)^{1/2}] \text{ pour } r > r_e.$$

$$r_2 = r_e - x_2 = r_e - 2,303 \beta^{-1}$$

$$\log [1 + \beta x_0 (1 - \beta^2 x_0^2/4)^{1/2}] \text{ pour } r < r_e,$$

avec $x_0 = r_h - r_e$ où r_h est l'abscisse dans le cas de l'oscillateur harmonique.

Miss PILLOW tient compte de la dissymétrie des fonctions d'onde de l'oscillateur anharmonique en appliquant une correction

$$|\Delta| = \frac{\beta x_0^2}{4} \cdot \frac{1 - \beta^2 x_0^2/4}{1 - \beta^2 x_0^2/2},$$

aux formules précédentes. Pour les niveaux de vibration élevés, on préfère prendre

$$|\Delta| = \frac{\beta x_0^2}{4} \quad [33].$$

La quantité $|\Delta|$ doit être retranchée du second membre des équations (27). Nous comparerons les résultats de nos calculs avec ceux obtenus par cette méthode.

b) Fonction d'onde de Morse.

La fonction d'onde de MORSE est solution de l'équation (25) pour $U = D_e(1 - e^{-\beta x})^2$, fonction potentielle de MORSE.

Elle représente de façon satisfaisante les données expérimentales pour de nombreuses molécules. L'évaluation numérique de la fonction d'onde est de plus en plus difficile au fur et à mesure que v augmente et de nombreux auteurs ont cherché une solution analytique approchée qui consiste à adopter une valeur moyenne de β pour les deux états électroniques. Cette approximation permet d'effectuer le calcul pour des bandes telles que $v' + v'' \leq 6$. Lorsque $v' + v'' \geq 6$, l'évaluation numérique directe de la fonction d'onde de MORSE est nécessaire. Ce travail est relativement facile avec l'emploi des calculateurs électroniques. Nous allons exposer brièvement la méthode utilisée.

La fonction d'onde de MORSE, pour $v = 0$ [36, 38] est :

$$(28) \quad \psi_0(r) = \left(\frac{\alpha}{\Gamma(K-1)} \right)^{1/2} [K \exp(-\alpha x)]^{\frac{K-1}{2}} \exp \left[-\frac{K}{2} \exp(-\alpha x) \right],$$

avec

$$K = \frac{\omega_e}{\omega_e x_e} \alpha = 0.243534(\mu_A \omega_e x_e)^{1/2} \text{ Å}^{-1}.$$

On pose $Z = K \exp(-\alpha x)$.

La quantité $\left[\frac{\alpha}{\Gamma(K-1)} \right]$ est choisie de telle sorte que

$$\int \psi_0^2(r) dr = 1.$$

K étant généralement grand, on développe $\Gamma(K-1)$ selon la formule de STIRLING :

$$\Gamma(x) = \left(\frac{2\pi}{x} \right)^{1/2} x^x \exp(-x) \left\{ 1 + \frac{1}{12x} + \frac{1}{288x^2} + \dots \right\}$$

Lorsque $\psi_0(r)$ a été calculé par (28) les fonctions d'onde successives se déduisent l'une de l'autre par la formule :

$$\left[\frac{\psi_v}{\psi_{v-1}} \right] = \left[\frac{(K-v)(K-2v-1)}{v(K-2v+1)} \right]^{1/2} \frac{1}{K \exp(-\alpha x)} \left[\frac{L_v}{L_{v-1}} \right].$$

$L_v = L_{K-2v-1}^{K-2v-1}(z)$ est la fonction généralisée de LAGUERRE dont la différence d'indices est entière et égale à v . Il existe différentes formules de récurrence pour les fonctions de LAGUERRE, notamment :

$$L_v(z) = \sum_{k=0}^v (-1)^k \binom{v}{k} (K-v-1)^{k-v-k},$$

en posant

$$L_{K-2v-1}^{K-2v-1}(z) = (-1)^v L_v(z).$$

JARMAIN et NICHOLLS [26] ont remplacé la formule précédente par :

$$(29) \quad L_v(Z) = Z L_{v-1} - (K-2v) \sum_{r=0}^{v-1} \binom{v-1}{r} \frac{(2r)!}{(r+1)!} L_{v-r-1}$$

qui s'est montrée satisfaisante jusqu'à $v = 10$. HANDERSON, JARMAIN et FRAZER ont démontré que la formule (29) était valable pour toutes les valeurs de v .

Nous avons établi un programme pour le calculateur électronique IBM 650 Standard de l'Observatoire de Meudon. Pour rendre le calcul plus aisé et éviter des exposants trop grands, nous avons transformé (28) en

$$\psi_0(r) = \psi_0(r_e) \left[\exp \frac{K(x - e^{-x} + 1) - x}{2} \right],$$

avec

$$\psi_0(r_e) = \left[\frac{\alpha}{\Gamma(K-1)} \right]^{\frac{1}{2}} K^{(K-1)/2} e^{-K/2} - \left[\frac{\alpha^2 (K-1)}{2\pi e^2} \right]^{\frac{1}{4}} \left[\frac{K}{K-1} \right]^{\frac{(K-1)}{2}} \left\{ 1 + \frac{1}{12(K-1)} + \frac{1}{288(K-1)^2} + \dots \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

$\psi_0(r_e)$ est la valeur de $\psi_0(r)$ pour $r = r_e$. La formule (29) a été transformée en

$$L_v(Z) = ZL_{v-1} - (K - 2v)$$

$$\left[L_{v-1} + \frac{[2(v-1)]!}{v!} \sum_{r=1}^{v-2} C(v, r) L_{v-r-1} \right].$$

avec $C(v, r) = \frac{(v-1)!}{(v-1-r)!} \frac{(2r)!}{r!(r+1)!}$. Toute

les valeurs de $C(v, r)$, nécessaires au calcul, sont évaluées d'avance et mises en mémoire sous forme de tableau. Nous évaluons ensuite les divers $\psi(r)$ pour des valeurs de r espacées de 0,01 Å. Pour des courbes de potentiel étroites, telles que celles des états A $^3\Sigma$ et B $^3\Pi$ de N₂, 90 points suffisent pour

une bonne définition de la fonction d'onde. Pour d'autres états, comme B $^2\Sigma^+$ de OH, 180 points ont été nécessaires. Nous avons poussé les calculs jusqu'à ce que

$$\frac{\psi(r)_{\max}}{\psi(r)} \geq 10^3,$$

$\psi(r)_{\max}$ étant la valeur maximum de ψ .

L'augmentation très rapide de $L_v(Z)$ avec v entraîne, pour $v > 20$ une perte de précision prohibitive. Certains artifices de calcul permettent d'aller au-delà de $v = 20$ sans perte de précision. Il n'a toutefois pas été utile de les employer ici, $v_{\max}$ étant égal à 12 dans le cas de OD et OH.

Dans le tableau XII, nous avons réuni les fac-

TABLEAU XII

FACTEURS DE FRANCK-CONDON POUR LA TRANSITION B $^3\Pi$ — A $^3\Sigma$ DE N₂
(Premier système positif)

v'	v''	0	1	2	3	4	5	6
0		3,3 -1 3,40 -1 3,3816-1 3,3817-1	3,1 -1 3,23 -1 3,2480-1 3,2482-1	1,9 -1 1,90 -1 1,8996-1 1,8997-1	9 -2 8,8 -2 8,8567-2 8,8572-2	4 -2 1,4 -2 3,6486-2 3,6488-2	1 -2 5 -3 1,3990-2 1,3991-2	6 -3 2 -3 5,1465-3 5,1469-3
1		3,9 -1 4,06 -1 4,0645-1 4,0646-1	1 -3 2 -3 2,3100-3 2,3103-3	1,1 -1 1,03 -1 1,0321-1 1,0321-1	1,8 -1 1,77 -1 1,7820-1 1,7821-1	1,5 -1 1,48 -1 1,4502-1 1,4502-1	1,0 -1 8,9 -2 8,6473-2 8,6478-2	5 -2 4,2 -2 4,3670-2 4,3672-2
2		2,2 -1 2 -1 1,9746-1 1,9746-1	1,9 -1 2,12 -1 2,1203-1 2,1203-1	9 -2 1,13 -1 1,1320-1 1,1321-1	1 -3 2 -3 1,2048-3 1,2047-3	7 -2 7,4 -2 7,7240-2 7,7242-2	1,26 -1 1,2750-1 1,2751-1	1,19 -1 1,1271-1 1,1272-1
3		4 -2 5 -2 5,0143-2 5,0140-2	3 -1 3,01 -1 2,9871-1 2,9871-1	4 -2 3,9 -2 3,8683-2 3,8683-2	1,4 -1 1,61 -1 1,6230-1 1,6230-1	2 -2 3,1 -2 3,2267-2 3,2269-2	9 -3 9,0504-3 9,0505-3	6,9 -2 6,9100-2 6,9103-2
4		1 -2 6 -3 7,1905-3 7,1898-3	1,6 -1 1,34 -1 1,3180-1 1,3180-1	3,1 -1 2,73 -1 2,7381-1 2,7381-1	1 -3 1 -3 1,8065-3 1,8067-3	8 -2 1,13 -1 1,1380-1 1,1388-1	8,6 -2 8,8227-2 8,8231-2	4 -3 5,2273-3 5,2279-3
5			4 -2 2,7 -2 5,8713-4 5,8710-4	2,5 -1 2,1 -1 2,1065-1 2,1064-1	1,7 -1 1,84 -1 1,8081-1 1,8081-1	4 -2 4,6 -2 4,7796-2 4,7797-2	2 -2 4,4 -2 4,2616-2 4,2616-2	1,04 -1 1,0567-1 1,0567-1
6			1 -2 3 -3 2,6156-5 2,6157-5	7 -2 5,9 -2 6,1481-2 6,1475-2	2,7 -1 2,59 -1 2,6054-1 2,6052-1	8 -2 8,3 -2 8,3053-2 8,3050-2	8 -2 1,07 -1 1,0404-1 1,0404-1	3 -3 3,1711-3 3,1708-3

Première ligne : $q_{v'v''}$ calculés par la méthode de distorsion de PILLOW [42].

Deuxième ligne : $q_{v'v''}$ calculés par la méthode analytique approchée [51].

Troisième ligne : $q_{v'v''}$ calculés directement par NICHOLLS [38].

Quatrième ligne : $q_{v'v''}$ que nous avons obtenus par le calcul direct.

La notation utilisée est la suivante : $a \cdot n$ est équivalent à $a \cdot 10^{-n}$, par exemple : 9,0701-1 = 9,0701 10^{-1} = 0,90701.

teurs de FRANCK-CONDON calculés pour N_2 par divers auteurs. On constate que les données de Miss PILLOW sont correctes pour $q_{v'v''} > 10^{-2}$ et que celles obtenues par la méthode analytique donnent une très bonne approximation pour v' peu différent de v'' . L'accord entre les valeurs de NICHOLLS (troisième ligne) et les nôtres semble satisfaisant jusqu'à $v' = v'' = 12$, limites du domaine

dans lequel nous avons effectué la comparaison.

Le tableau XIII donne, à titre de comparaison, quelques valeurs antérieures et un extrait de notre tableau général relatif à la transition $A \ ^2\Sigma - X \ ^2\Pi_i$ de OH.

Nous avons réuni dans les appendices I et II les facteurs de FRANCK-CONDON relatifs aux différentes transitions de OH et OD.

TABLEAU XIII

FACTEURS DE FRANCK-CONDON POUR LA TRANSITION $A \ ^2\Sigma^+ - X \ ^2\Pi_i$ DE OH

v'	v''	0	1	2	3	4
0		9,07 -1 9,0701-1	8,9 -1 8,9339-1	3 -3 3,5776-3		
1		8,6 -2 8,5972-2	7,16 -1 7,1375-1	1,86 -1 1,8624-1	1,2 -2 1,3193-2	
2		6 -3 6,49 -3	1,69 -1 1,7059-1	5,14 -1 5,0663-1	2,80 -1 2,7732-1	3,2 -2 2,9868-2
3			2,3 -2 2,3134-2	2,37 -1 2,4057-1	3,21 -1 3,0142-1	3,29 -1 3,3666-1
4			3 -3 2,7996-3	5,4 -2 5,1213-2	2,53 -1 2,8298-1	
5				7 -3 9,3200-3		

Première ligne : $q_{v'v''}$ calculé par la méthode analytique approchée par JARMAIN, FRAZER, NICHOLLS [28].

Deuxième ligne : $q_{v'v''}$ que nous avons obtenu par le calcul direct de la fonction d'onde de MORSE.

II. « CENTROÏDES r ».

La notion de « centroïde r », définie par l'équation (24), a été introduite pour tenir compte de la variation des paramètres moléculaires avec la distance internucléaire. Sa principale propriété réside dans le fait que, $f(r)$ étant un polynôme en r , on a

$$(30) \quad \int \psi_{v'} f(r) \psi_{v''} dr = f(r_{v'v''}) \int \psi_{v'} \psi_{v''} dr.$$

Pour que le $r_{v'v''}$, obtenu à partir de l'équation (24) ait un sens, il faut que sa valeur soit comprise entre les distances internucléaires extrêmes des deux états électroniques. La valeur de $q_{v'v''}$ dépend fortement de la forme de la courbe de potentiel choisie. Il en est évidemment de même pour $r_{v'v''}$ d'où une grande imprécision pour les fortes valeurs de v .

En utilisant diverses approximations JARMAIN et NICHOLLS [26] ont proposé plusieurs méthodes pour le calcul des « centroïdes r ». Dans le Ta-

bleau XIV, nous comparons les valeurs de JARMAIN et NICHOLLS à celles que nous avons obtenues par la méthode directe.

On constate que l'accord est très satisfaisant pour les valeurs situées sur les paraboles principales (cercles) et secondaires (points) de FRANCK-CONDON. Par contre, il existe un écart important là où les facteurs de FRANCK-CONDON sont minima (croix).

Les « centroïdes r » ont été calculés par intégration numérique directe à partir des mêmes fonctions d'onde que celles qui ont servi au calcul des facteurs de FRANCK-CONDON. Les « centroïdes r » des diverses transitions électroniques de OH et OD sont réunis dans l'appendice II. Le tableau complet de ces valeurs est donné mais il est bien évident que celles qui correspondent à des $q_{v'v''}$ très faibles n'ont aucun sens physique, certains $\bar{r}_{v'v''}$ étant négatifs.

La détermination de la fonction $f(\bar{r})$ se fait à partir des intensités expérimentales qui ont pu être déterminées dans de bonnes conditions. On

trace sur un graphique la fonction $f(\bar{r})$ que l'on utilise ensuite pour le calcul des intensités des bandes pour lesquelles $\bar{r}$ est connu.

TABLEAU XIV

« CENTROIDES r » POUR LE PREMIER SYSTÈME POSITIF DE N_2 ($B^3\Pi - A^3\Sigma$)

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5
0	1,255 o 1,257 /	1,222 1,222	1,193 1,192	1,164	1,140	x 1,117
1	1,297 o 1,298 /	1,261 x 1,207	1,228 1,235	1,200 o 1,201	1,173 1,173	1,147
2	1,346 o 1,343 /	1,304 o 1,309	1,268 1,263	1,235 x 1,314	1,206 1,213	1,180 o 1,182
3	1,403 1,395	1,353 o 1,353	1,311 x 1,330	1,275 • 1,275	1,242 1,228	1,213 x 1,240
4	1,469 x 1,456	1,410 1,404	1,360 o 1,363	1,318 x 1,223	1,281 • 1,287	1,249 1,244
5	1,552 x 1,529	1,476 1,465	1,417 o 1,413	1,367 1,375	1,324 x 1,309	1,288 x 1,304

Première ligne : valeurs de JARMAIN et NICHOLLS [27] obtenues par la méthode graphique.

Deuxième ligne : valeurs que nous avons calculées par la méthode numérique directe.

APPLICATION. — L'équation (24) peut se mettre sous la forme

$$\left[\frac{I_{v'v''}}{q_{v'v''} E_{v'v''}^4} \right]^{1/2} = \text{Cte } N_{v'}^{1/2} R_e(\bar{r}_{v'v''}).$$

Pour des bandes d'émission dont l'état électronique supérieur est le même, l'équation précédente se réduit à

$$\left[\frac{I_{v'v''}}{q_{v'v''} E_{v'v''}^4} \right]^{1/2} = \text{Cte } R_e(\bar{r}_{v'v''}).$$

Nous avons mesuré, par photométrie photographique, les intensités $I_{0,6}$, $I_{0,7}$ et $I_{0,8}$ pour le système $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ de OH. Les plaques

utilisées ont été étalonnées à l'aide de grilles de densité connue et d'une lampe à filament de tungstène alimentée par une tension stabilisée.

Pour les bandes (0,6) et (0,7), le rapport $\frac{I_{0,6}}{I_{0,7}}$ a été mesuré pour plusieurs raies homologues (même branche et même nombre quantique de rotation) libres de tout « blend » et la valeur moyenne de ces différentes mesures a été retenue. Pour $\frac{I_{0,7}}{I_{0,8}}$, seule, la raie P(5) de la bande (0,8) est suffisamment pure pour être utilisée ici. Nous avons adopté, pour $E_{v'v''}$, le nombre d'onde de l'origine des bandes étudiées. $q_{v'v''}$ et $r_{v'v''}$ sont lus dans les tableaux correspondants.

En traçant $\left[\frac{I_{v'v''}}{q_{v'v''} E_{v'v''}^4} \right]^{1/2}$ en fonction de $r_{v'v''}$ pour les trois bandes à niveau supérieur commun, on obtient graphiquement la variation de R_e avec r ; la figure 19 représente $R_e = f(\bar{r})$.

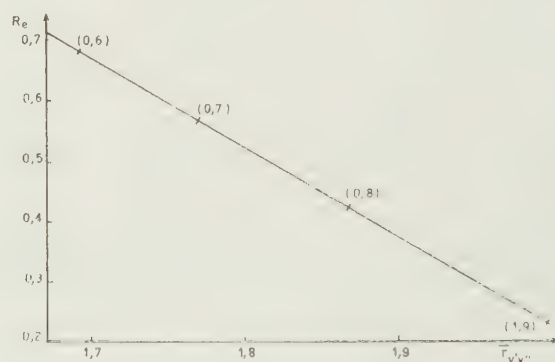


FIG. 19. — Variation de $R_e = f(r)$ pour le système $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ de OH.

Dans le cas présent, R_e semble varier linéairement avec r . En extrapolant la droite obtenue, on trouve pour la bande (1,9), $R_e \simeq 0,24$. L'intensité calculée pour la bande (1,9) serait donc :

$$I_{1,9} = \text{Cte } N_1 E_{1,9}^4 R_e^2(\bar{r}_{1,9}) q_{1,9} = 0,064 \text{ Cte } N_1$$

Pour la bande (0,8), on a :

$$I_{0,8} = \text{Cte } N_0 E_{0,8}^4 R_e^2(\bar{r}_{0,8}) q_{0,8} = 0,54 \text{ Cte } N_0$$

soit $\frac{I_{1,9}}{I_{0,8}} = \frac{0,064 N_1}{0,54 N_0}$. La valeur mesurée de ce rapport étant peu différente de 0,5 on obtient, pour le rapport N_1/N_0 , une valeur de 4,2 environ. Cette valeur montre qu'il n'y a pas de répartition thermique entre les divers niveaux de vibration puisque, dans ce cas, on aurait toujours $N_1 < N_0$, quelque soit la température. Il faut donc admettre que la population du niveau 1, par exemple, est

fournie par des processus de recombinaison. Il est donc impossible de définir une température de vibration.

TEMPÉRATURE DE ROTATION. — L'intensité, en émission, d'une raie de rotation peut s'écrire :

$$I = \frac{\text{Cte } \nu^4}{Q_r} S_j \exp [-F'_v(J') hc/kT].$$

F'_v est l'énergie de rotation de l'état supérieur S_j , la force de la raie et Q_r la somme des états correspondants. Le moment dipolaire est considéré comme constant pour une même bande. Pour de petites valeurs des constantes de rotation et des températures proches de la température ambiante.

$$Q_r \simeq \frac{kT}{hcB},$$

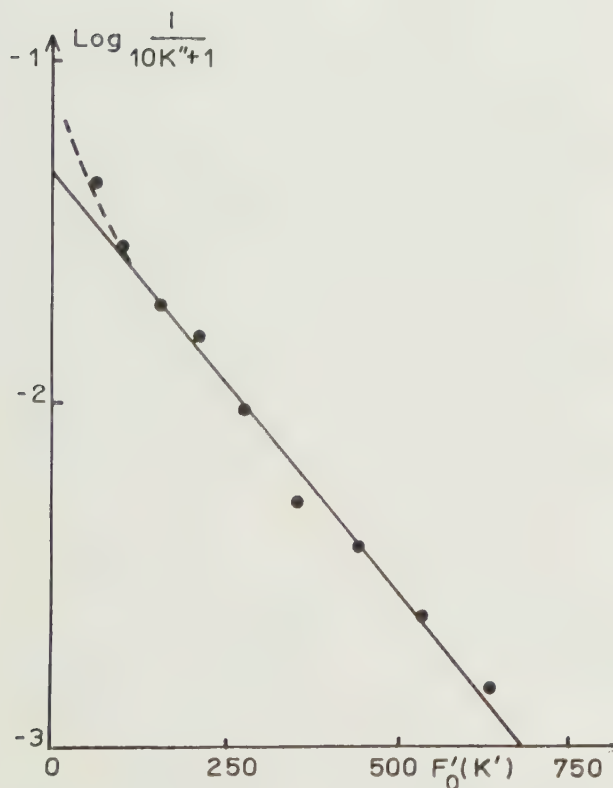


FIG. 20. — Tracé de $\log I/(K'' + 1)$ en fonction de $F'_v(K)$ pour la bande (0,6) du système $B \ ^2\Sigma^+ - A \ ^2\Sigma^+$ de OH. Les points utilisés sont relatifs à la branche R.

de sorte que :

$$I = \frac{\text{Cte}}{T} S_j \exp [-F'_v(J') hc/kT].$$

Cette relation fournit la distribution d'intensité des raies de rotation d'une seule branche. Pour un état $^2\Sigma - ^2\Sigma$ dont les doublets ne sont pas séparés, l'intensité d'une raie de la branche R est donnée par la somme :

$$I(K'') = I_{R_1} + I_{R_2} + I_{R_{Q_{12}}},$$

comme le montre le schéma de la figure 9.

Puisque les niveaux de rotation de ces raies sont très voisins on peut prendre pour énergie de rotation leur valeur moyenne ($\bar{F}_v$) d'où

$$I = \frac{\text{Cte}}{T} (S_{R_1} + S_{R_2} + S_{R_{Q_{12}}}) \exp [-\bar{F}_v(K') hc/kT] \\ = \frac{\text{Cte}}{T} S(K) \exp [-\bar{F}_v(K') hc/kT],$$

en posant $S(K) = S_{R_1} + S_{R_2} + S_{R_{Q_{12}}}$.

En utilisant les relations de MULLIKEN [37] indiquées précédemment nous avons :

$$S_{R_2} = \frac{2K'(K' + 1)}{2K' + 1},$$

$$S_{R_1} = \frac{2K'(K' - 1)}{2K' - 1},$$

$$S_{R_{Q_{12}}} = \frac{2K'}{4K'^2 - 1},$$

ce qui entraîne $S(K) = 2K' = 2(K'' + 1)$.

Nous obtenons ainsi la relation classique :

$$\log_{10} \frac{K'' + 1}{I(K'')} = \text{Cte} - 0,434 \bar{F}_v(K') hc/kT$$

Dans la figure 20, nous avons tracé $\log_{10} \frac{I(K'')}{K'' + 1} \times \frac{k}{hc \log e}$ en fonction de $\bar{F}_v(K')$ pour la bande (0,6) du système $B \ ^2\Sigma^+ - A \ ^2\Sigma^+$ de OH. La pente de cette droite représente $\frac{1}{T}$ en °K

ce qui donne pour la température de rotation $T \simeq 400 \text{ °K}$.

CINQUIÈME PARTIE

Autres systèmes

I. SYSTÈME C $^2\Sigma^+$ — A $^2\Sigma^+$ DE OH.

Une courte note de SCHÜLER et de MICHEL [45] a signalé un nouveau spectre d'émission entre 2248 Å et 2600 Å. Ces bandes, dégradées vers le rouge, ne présentent qu'une branche P et une branche R. Une partie de ce spectre a déjà été observée par CHAMBERLAIN et CUTHER [7]. Les raies observées ont été classées comme raies non identifiées vers 2545 Å. BENOIST [5] a mesuré deux têtes faibles à 2544 Å et 2465 Å et n'a pu analyser la structure de rotation. Les différences de combinaison et les écarts entre les origines de ces bandes donnent à penser qu'elles ont le même état inférieur que le système visible de SCHÜLER, c'est-à-dire l'état A $^2\Sigma^+$. MICHEL [35] a fait une analyse de rotation de 4 bandes et mis en évidence le doublement de spin. Nous observons également ce système dans l'ultraviolet proche mais certaines bandes sont masquées en partie par un autre système pouvant être B $^2\Sigma^+$ — X $^2\Pi_i$, lequel n'a pas encore été signalé.

En dehors des bandes mesurées par MICHEL, nous observons, du côté des grandes longueurs d'onde, deux bandes vers 2600 Å et 2455 Å dont les têtes ont un aspect différent de celui qu'on observe pour les autres bandes du système. Nous suggérons qu'il s'agit des bandes (0,9) et (1,9) de la transition C $^2\Sigma^+$ — A $^2\Sigma^+$ de OH. Notre dispersion, dans cette région, n'est pas

TABLEAU XV

NOMBRES D'ONDE DES ORIGINES
DES BANDES DU SYSTÈME C $^2\Sigma^+$ — A $^2\Sigma^+$
CALCULÉES D'APRÈS LES DONNÉES DE MICHEL [35]
LES BANDES CALCULÉES PAR SCHÜLER ET MICHEL [45]
SONT EN ITALIQUES

	$v' = 0$	$v' = 1$
	—	—
$v'' = 4$	46257	
5	44095	46370
6	42177	<i>44452</i>
7	<i>40551</i>	<i>42826</i>
8	39278	41553
9	38434	40709

suffisante pour faire l'analyse de rotation précise de ces bandes. Dans le Tableau XVI, nous donnons pour ces deux bandes, une comparaison entre les longueurs d'onde calculées et observées.

Les spectres obtenus avec l'eau lourde sont très riches dans le domaine 2300 Å — 2600 Å mais ne présentent aucune structure caractéristique. Cette complexité est probablement due à la présence des systèmes C $^2\Sigma^+$ — A $^2\Sigma^+$ et B $^2\Sigma^+$ — X $^2\Pi_i$ de OD dont les bandes ont une structure de rotation et de vibration beaucoup plus serrée que leurs homologues de OH. Avec la dispersion dont nous disposons, il est très difficile d'étudier ces systèmes.

TABLEAU XVI

COMPARAISON DES LONGUEURS D'ONDE OBSERVÉES ET CALCULÉES RELATIVES AUX BANDES (0,9) ET (1,9)
DE LA TRANSITION C $^2\Sigma^+$ — A $^2\Sigma^+$ DE OH

K	BANDE (0,9)				BANDE (1,9)			
	R _{CALC.}	R _{OBS.}	P _{CALC.}	P _{OBS.}	R _{CALC.}	R _{OBS.}	P _{CALC.}	P _{OBS.}
0	2600,5	2600,5			2455,2			
1	600,2		2601,9	2601,5	454,6		2456,4	2456,3
2	600,2	599,9	603,0	603,1	455,0	2454,9	457,4	457,4
3	600,3		604,3		455,2		458,6	458,3
4	600,8	600,9	605,8		455,7	455,6	460,0	459,8
5	601,5	601,5	607,6		456,5	456,3	461,1	460,9
6	602,4	602,3			457,4	457,3	463,1	
7	603,6	603,6			458,6	458,3		
8	605,0	605,0						

II. EXCITATION DE LA RAIE AURORALE (OI) 5577 Å ($^1D - ^1S$).

L'état excité $B^2\Sigma$ possède une très faible énergie de liaison (0,16 eV) et on peut s'attendre à ce qu'il soit finalement dissocié en un atome H et un atome O(1S). Ce dernier peut alors émettre la raie aurorale interdite. Dans certaines de nos conditions expérimentales (dans lesquelles le gaz est à la pression atmosphérique), la désactivation par collision est très importante, par conséquent il est probable que la concentration en atomes « libres » O(1S) est très faible ainsi que l'intensité de la raie 5577 Å.

Dans le spectre de OD on observe un spectre continu de faible étendue au voisinage de la raie 5577 Å. Ceci est illustré sur la figure 21 : le spectre a été obtenu avec une dispersion de 2,5 Å par mm. On voit que, dans la région de la bande (1,12) de la transition $B^2\Sigma - A^2\Sigma$, une bande continue est émise. Sa largeur est d'environ 30 Å ⁽¹⁾. Elle ressemble aux raies élargies observées près des raies interdites lorsque l'oxygène est mélangé à l'azote [30] ou aux gaz rares [19, 20]. Elle peut être interprétée comme étant due à des molécules instables (quasi-molécules).

Dans le spectre de OH on observe également une bande continue du côté des grandes longueurs

⁽¹⁾ Les spectres obtenus avec une faible dispersion montrent également une intense émission continue. Mais une partie de cette émission est due à la superposition des bandes de queue de la séquence $v' - v'' = -12$.

d'onde de 5577 Å. Son centre se trouve vers 5595 Å et sa largeur est d'environ 10 Å. En dehors de cette faible émission continue, on trouve quelques raies fines qui semblent également associées à la raie interdite de l'oxygène. Ce sont

5588,7	}	(c)	5577,4	}	(b)	5568,3	}	(a)
5589,2			5578,1			5568,8		

notés respectivement *c*, *b*, *a*, sur le spectre de la figure 8.

Ces doublets sont semblables à ceux présents dans la structure de rotation du système $B^2\Sigma - A^2\Sigma$. Nous avons calculé la structure de rotation de la bande (1,10) (qui est une bande de queue, dégradée vers le violet), en vue de vérifier si les raies précédentes appartiennent à ce système. Il semble que ces raies soient d'origine différente et probablement associées à l'émission d'une quasi-molécule.

III. BANDES NON IDENTIFIÉES.

a) Groupe à 2683 Å dans OH et à 2674 Å dans OD.

Dans le spectre ultraviolet de OH nous observons une bande à 2683 Å, dégradée vers le rouge et de structure simple que l'on pourrait attribuer à une transition $\Sigma - \Sigma$ (fig. 22). Avec la dispersion dont nous disposons on n'observe aucun dédoublement de spin.

Cette bande a le même aspect que les bandes (0,9) et (1,9) du système $C^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ de OH mais ne peut être classée dans le schéma de vibration de

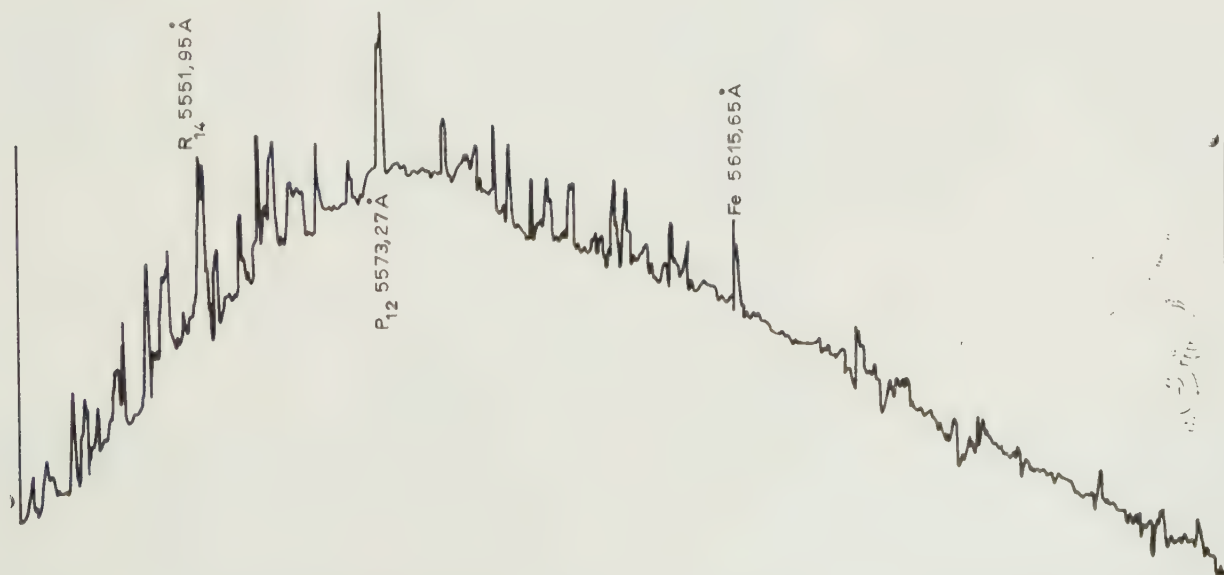


FIG. 21. — Enregistrement microphotométrique du spectre d'émission de OD entre 5520 et 5660 Å, montrant un spectre continu associé à la raie interdite OI 5577 Å ($^1D - ^1S$).

ce système. Dans le Tableau XVII, nous donnons les longueurs d'onde approximatives des raies de rotation.

TABLEAU XVII

LONGUEURS D'ONDE DES RAIES DE ROTATION
DE LA BANDE 2683 Å
PRÉSENTES DANS LE SPECTRE DE OH

2683,0	2684,8
86,0	87,3
88,8	90,2
91,4	93,0

Il semble que la grosse raie diffuse à 2683 Å soit formée de la branche R et que la branche P soit rapidement dissociée par rotation.

TABLEAU XVIII

LONGUEURS D'ONDE DES RAIES DE ROTATION
DE LA BANDE 2674 Å
PRÉSENTES DANS LE SPECTRE DE OD

2674,3	2675,4
76,1	77,0
78,2	79,6
81,0	82,7
84,5	86,2
87,8	90,1
92,2	93,6

Dans le spectre ultraviolet de OD nous observons une bande à 2674 Å dégradée vers le rouge et de structure semblable à celle de la bande 2683 Å. Il ne semble pas que cette bande puisse appartenir au système $C^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ de OD car d'autres bandes, de structure aussi ouverte, devraient être présentes dans ce domaine spectral. Dans le

Tableau XVIII nous donnons les longueurs d'onde approximatives des raies de rotation de la bande 2674 Å.

b) Groupe à 1850 Å dans le spectre de OH et de OD.

De 1750 Å à 1900 Å nous observons un spectre extrêmement riche en raies et ne présentant aucune structure caractéristique.

Ce spectre, observé également par MICHEL [35] subit un déplacement isotopique lorsque H_2O est remplacé par D_2O . En utilisant un mélange à parties égales de H_2O et D_2O il n'y a pas apparition de bandes nouvelles. MICHEL conclut qu'il s'agit d'un émetteur ayant un seul atome d'hydrogène ou de deutérium sinon on devrait observer le spectre de HDO.

Nous avons pensé que ce spectre peut être dû à une transition $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi_1$ de OH ou de OD. La position relative des courbes de potentiel des états $C^2\Sigma^+$ et $X^2\Pi_1$ est favorable, en vertu du principe de FRANCK-CONDON, aux transitions à niveau de vibration élevé de l'état fondamental $X^2\Pi_1$. Supposons que la transition s'effectue entre le niveau $v' = 0$ et $v' = 1$ de l'état $C^2\Sigma^+$ et des niveaux de vibration voisins de la limite de dissociation de l'état $X^2\Pi_1$. Nous avons :

$$\nu_0, \text{ limite de dissociation} = T_0(C^2\Sigma^+) - D_0(X^2\Pi_1) \\ = 54823 \text{ cm}^{-1} \simeq 1825 \text{ Å.}$$

$$\nu_1, \text{ limite de dissociation} = \nu_0, \text{ limite de dissociation} \\ + \Delta G_{1/2}(C^2\Sigma^+) = 57098 \text{ cm}^{-1} \simeq 1750 \text{ Å}$$

La complexité du spectre observé provient du fait que les niveaux de vibration, près de la limite de dissociation de l'état $X^2\Pi_1$, sont très rapprochés donnant lieu à un grand nombre de transitions. L'étude du système $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi_1$ nécessiterait un spectrographe à grande dispersion que nous ne possédons pas actuellement.

Conclusion

Nous nous sommes efforcés d'étudier tout particulièrement le système $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ de OH et de OD, notre laboratoire possédant un spectrographe lumineux et dispersif pour le visible.

Nous pensons qu'il serait souhaitable de reprendre l'étude du spectre ultraviolet de OH et de OD à l'aide d'un spectrographe plus lumineux et plus dispersif (REOSC ultraviolet, par exemple).

La confirmation et l'analyse du système $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi_1$ devraient permettre de préciser la valeur de l'énergie de dissociation du niveau fondamental $X^2\Pi_1$ de OH.

Afin d'élucider certains problèmes restés en suspens, il serait intéressant d'étudier les spectres moléculaires des radicaux SH, SeH, et TeH dont la structure doit être semblable à celle du spectre

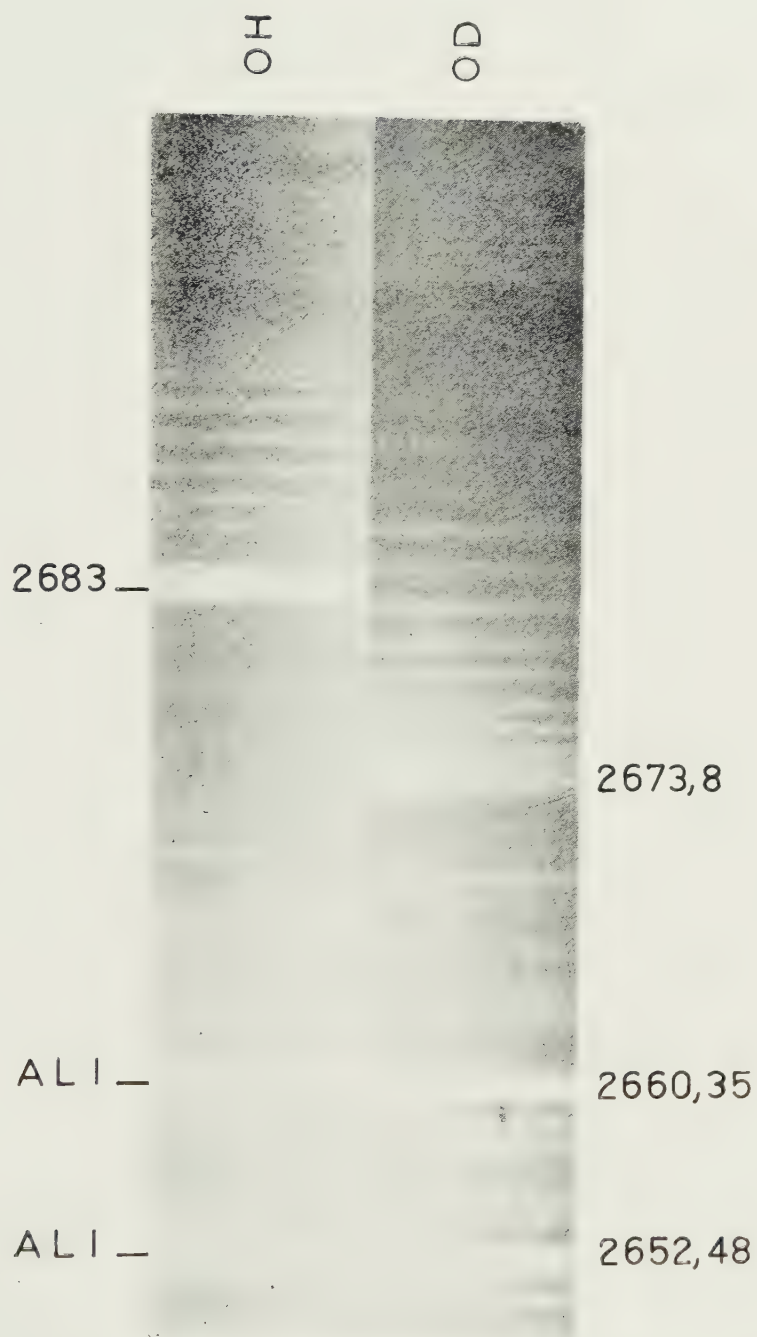


FIG. 22. — Spectres observés dans OH et OD.
Les deux raies atomiques AL I proviennent de la cathode creuse en alliage d'aluminium.

de OH. Nous avons déjà obtenu, en émission le système $A^1\Sigma^+ - X^2\Pi$ de SH et nous cherchons maintenant à obtenir les autres systèmes.

Je tiens à exprimer ici toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à M^{me} R. HERMAN, Astronome adjoint, qui a dirigé ces recherches et dont le soutien m'a été précieux tout au long de ce

travail. Je tiens également à remercier M. L. HERMAN, Directeur de Recherches au C. N. R. S. et M. H. GRENAT, Astronome, qui m'ont constamment aidé de leurs conseils et de leurs critiques.

Manuscrit reçu le 4 juillet 1963.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BAGARIATSKI B. A. et FEDOROVA N. I., 1955, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, **103**, 1009.
- [2] BARROW R. F., 1957, *Ark. Fysik*, **11**, 281.
- [3] BARROW R. F. et DOWNIE A., 1956, *Proc. Phys. Soc.*, A **69**, 178.
- [4] BASS A. M. et GARVIN D., 1962, *Mol. Spectro.*, **9**, 114.
- [5] BENOIST S., 1955, *Ann. Physique*, **10**, 363.
- [6] BATES D. R., 1952, *Mont. Not. Roy. Astro. Soc.*, **112**, 614.
- [7] CHAMBERLAIN K. et CUTHER H. B., 1933, *Phys. Rev.*, **44**, 927.
- [8] DEJARDIN G. et BERNARD R., 1938, *C. R. Paris*, **206**, 1747.
- [9] DIEKE G. H. et CROSSWHITE H. M., 1961, *J. Q. S. R. T.*, **2**, 97.
- [10] ELVEY C. T., SWINGS P. et BABCOCK H. W., 1942, *Astro. J.*, **95**, 218.
- [11] FELENBOK P., 1963, *C. R. Paris*, **256**, 2334.
- [12] FORTRAT R., 1924, *J. Phys.*, **5**, 20.
- [13] FOWLER A., 1918, *Proc. Roy. Soc.*, **94**, 472.
- [14] FRASER P. A., 1954, *Can. J. Phys.*, **32**, 515.
- [14] FRASER P. A., 1954, *Can. J. Phys.*, **32**, 515.
- [15] FRASER P. A., 1958, *Rep. n° 4 University of West Ontario*.
- [16] GAYDON A. G. et PEARSE R. W., 1939, *Proc. Roy. Soc.*, A **173**, 37.
- [17] GRANDMONTAGNE R., 1961, *Cahier de Physique*, n° 133, 385.
- [18] HENDERSON G. P., JARMAIN W. R., FRASER P. A., 1959, *Rep. n° 2 University of West Ontario*.
- [19] HERMAN L. et R., 1944, *Ann. Geophys.*, **1**, 165.
- [20] HERMAN L. et R., 1950, *J. Phys. Radium*, **11**, 69.
- [21] HERMAN L., FELENBOK P. et HERMAN R., *J. Phys. Radium*, **22**, 83.
- [22] HERZBERG G., *Molecular spectra and Molecular Structure*, 1950.
- [23] HEURLINGER T., 1918, Thèse, Lund.
- [24] HUGGINS W., 1880, *Proc. Roy. Soc.*, **30**, 576.
- [25] HUTCHISSON E., 1930-1931, *Phys. Rev.*, **36**, 410 et **37**, 45.
- [26] JARMAIN W. R. et NICHOLLS R. W., 1952, *Rep n° 4 University of West Ontario*.
- [27] JARMAIN W. R. et NICHOLLS R. W., 1955, *Rep. n° 20 University of West Ontario*.
- [28] JARMAIN W. R., FRASER P. A., NICHOLLS R. W., 1955, *Astro. J.*, **55**, 122.
- [29] JOHNSTON H. L., DAWSON D. H. et WALKER M. K., 1933, *Phys. Rev.*, **43**, 473.
- [30] KASH S. et KAPLAN J., 1949, *Phys. Rev.*, **76**, 584.
- [31] LEACH S., 1957, *J. Chim. Phys.*, **52**, 492.
- [32] LIVEING G. D. et DEWAR J., 1880, *Proc. Phys. Soc.*, **30**, 580.
- [33] LUCAS G., 1954, *J. Phys. Radium*, **15**, 161.
- [34] MEINEL A. B., 1950, *Astro. J.*, **111**, 207, 433, 555.
- [35] MICHEL A., 1957, *Z. Naturforsch.*, **12a**, 887.
- [36] MORSE P. M., 1929, *Phys. Rev.*, **34**, 57.
- [37] MULLIKEN R. S., 1931, *Rev. Mod. Phys.*, **3**, 89.
- [38] NICHOLLS R. W., 1961, *J. Res. N. B. S.*, **65** A, 451.
- [39] OLDENBERG O., 1929, *Z. Physik*, **56**, 563.
- [40] PAULING and WILSON, 1935, *Introduction to Quantum Mechanics*.
- [41] PILLOW M. E., 1949 à 1953, *Proc. Phys. Soc.*, A **62** à **66**.
- [42] PILLOW M. E., 1954, *Proc. Phys. Soc.*, A **67**, 780.
- [43] REISS, 1914, *Zeits. f. Phys. Chemie*, **88**, 555.
- [44] SCHMID R. et GERÖ L., 1937, *Z. Physik*, **104**, 724.
- [45] SCHÜLER H. et MICHEL A., 1956, *Z. Naturforsch.*, **11a**, 403.
- [46] SCHÜLER H. et REINEBECK L., 1949, *Z. Naturforsch.*, **4a**, 560.
- [47] SCHÜLER H., REINEBECK L. et MICHEL A., 1954, *Z. Naturforsch.*, **9a**, 279.
- [48] SCHÜLER H. et WOELDIKE A., 1943, *Physikalisch., Z.*, **44**, 335.
- [49] SHAW, 1936, *Astro. J.*, **83**, 225.
- [50] SWINGS P. et THORNTON PAGE, 1950, *Astro. J.*, **111**, 530.
- [51] TURNER R. G. et NICHOLLS R. W., 1954, *Can. J. Phys.*, **32**, 468.
- [52] WATSON W. W., 1924, *Astro. J.*, **60**, 145.
- [53] WILDT R., 1936, *Astro. J.*, **84**, 303.

APPENDICE I

FACTEURS DE FRANCK-CONDON ET "CENTROIDES R" POUR LES TRANSITIONS ÉLECTRONIQUES DE OH
CONSTANTES UTILISÉES

ÉTAT	ω_e	$\omega_e X_e$	r_e
$X^2\Pi_i$	3735.21	82.81	0.9706
$A^2\Sigma^+$	3180.56	94.93	1.0121
$B^2\Sigma^+$	939.95	105.04	1.80
$C^2\Sigma^+$	2339	32	2.166

P. FELENBOK

FACTEURS DE FRANCK-CONDON POUR LA TRANSITION $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ DE OH

v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	9,0701-1	8,9339-2	3,5776-3	5,1921-5	3,5662-8	1,7989-7	7,9590-8	3,3621-8	7,5067-8	2,7997-8	2,7582-8	5,7817-8	2,0284-7
1	8,5972-2	7,1375-1	1,8624-1	1,3193-2	2,4916-4	2,6760-6	3,5312-6	1,5470-6	3,8349-6	1,4150-6	1,3587-6	2,8447-6	8,9651-6
2	6,4934-3	1,7059-1	5,0663-1	2,7732-1	2,9868-2	4,9747-4	1,6402-5	2,5229-5	5,6927-5	2,0741-5	2,0827-5	4,2857-5	5,3737-5
3	4,7662-4	2,3134-2	2,4057-1	3,0142-1	3,3666-1	5,2108-2	1,7373-3	3,2821-4	3,0753-4	1,0631-4	1,0676-4	2,1762-4	2,3480-3
4	3,4233-5	2,7996-3	5,1213-2	2,8298-1	1,2942-1	3,6481-1	1,0114-1	1,1113-2	1,0941-3	1,1387-4	1,4134-4	2,7941-4	1,2859-1
5	2,5425-6	3,1533-4	9,3200-3	9,1037-2	2,6538-1	3,6066-2	3,9766-1	1,7901-1	1,9969-2	5,5177-4	5,1223-7	1,4010-6	3,8747-1
6	2,0513-7	3,2628-5	1,7150-3	2,1188-2	1,4327-1	1,8688-1	3,1728-4	3,3027-1	2,3842-1	4,3720-2	2,5235-3	8,0913-5	1,1592-2
7	1,0268-8	4,1338-6	2,7491-4	4,7228-2	1,5382-1	1,2347-1	1,2347-1	2,8219-2	2,3786-1	3,2251-1	7,5513-2	4,8425-3	5,6196-2
8	1,6181-10	9,1823-7	3,1172-5	1,6350-3	1,2047-2	8,4521-2	1,4160-1	3,8054-2	8,5514-2	1,1038-1	3,6025-1	1,3944-1	1,010-14
9	8,9524-10	2,3040-7	2,9493-6	4,9919-4	3,2148-3	3,7085-2	9,2622-2	1,0139-1	1,5256-3	1,3407-1	2,4486-2	3,4662-1	8,6493-2
10	1,6267-10	2,1680-8	9,4972-7	1,1039-4	1,2502-3	1,3546-2	5,1729-2	9,7926-2	4,4208-2	1,8050-2	1,2780-1	2,6846-3	6,1089-2

FACTEURS DE FRANCK-CONDON POUR LA TRANSITION $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ DE OH

v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	6,6958-8	3,3916-6	7,3813-5	9,0539-4	6,9010-3	3,3981-2	1,0879-1	2,2205-1	2,7656-1	1,9941-1	8,2266-2
1	1,9974-7	9,3133-6	1,8251-4	1,9522-3	1,2352-2	4,6533-2	9,7795-2	9,0936-2	8,8559-3	6,7020-2	2,8623-1

FACTEURS DE FRANCK-CONDON POUR LA TRANSITION $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ DE OH

v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	1,5839-9	8,4812-8	2,0378-6	2,9090-5	2,7536-4	1,8271-3	8,7807-3	3,0837-2	8,0086-2	1,5268-1	2,1041-1	2,0567-1	1,4384-1
1	5,2260-9	2,6450-7	5,9401-6	7,8084-5	6,6707-4	3,8835-3	1,5678-2	4,3607-2	8,0449-2	8,8656-2	4,1076-2	2,0340-5	6,5730-2

FACTEURS DE FRANK-CONDON POUR LA TRANSITION $C^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ DE OH

v	v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	6,4865-19	5,1761-16	1,7571-13	3,3269-11	3,8669-9	1,3524-5	2,8609-7	1,3524-5	4,0002-4	7,0584-3	6,8231-2	3,0971-1
1	6,9080-18	5,0053-15	1,5190-13	2,5236-10	2,5139-8	5,8156-5	1,5456-6	5,8156-5	1,2831-3	1,5146-2	7,8703-2	1,0087-1
2	3,9526-17	2,6289-14	7,2270-12	1,0709-9	9,3388-8	1,5321-4	4,9100-6	1,5321-4	2,6857-3	2,3621-2	8,2098-2	5,6090-2
3	1,6089-16	9,9120-14	2,4950-11	3,3401-9	2,5904-7	1,1879-5	3,1523-4	4,5345-3	4,5345-3	3,0882-2	7,3161-2	1,7135-2

FACTEURS DE FRANK-CONDON POUR LA TRANSITION $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ DE OH

v'	v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	3,0890-23	2,4063-20	8,2728-18	1,6648-15	2,1901-13	1,9892-11	1,2825-9	5,9370-8	1,9715-6	4,6413-5	7,5691-4	8,2345-3	5,6344-2	
1	4,0851-22	2,9991-19	9,6261-17	1,7892-14	2,1473-12	1,7541-10	9,9987-9	4,0058-7	1,1197-5	2,1360-4	2,6685-3	2,0323-2	8,2409-2	
2	2,8320-21	1,9711-18	5,9467-16	1,0289-13	1,1370-11	8,4439-10	4,3116-8	1,5196-6	3,6523-5	5,8093-4	5,7904-3	3,2796-2	8,6493-2	
3	1,3674-20	9,0700-18	2,5876-15	4,1966-13	4,3036-11	2,9325-9	1,3557-7	4,2578-6	8,9375-5	1,2088-3	9,8537-3	4,2802-2	7,5585-2	

« CENTROIDES R_v » POUR LA TRANSITION $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ DE OH

v'	v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	1,008	1,261	1,447	1,745	3,026	1,338	1,393	1,385	1,400	1,399	1,392	1,393	1,371	
1	0,796	1,044	1,286	1,473	1,794	0,801	1,352	1,394	1,393	1,391	1,397	1,395	1,380	
2	0,571	0,849	1,081	1,314	1,504	1,956	0,819	1,436	1,395	1,395	1,395	1,394	0,931	
3	0,306	0,648	0,904	1,118	1,344	1,545	1,931	1,666	1,423	1,394	1,396	1,395	1,917	
4	-0,066	0,439	0,719	0,963	1,151	1,380	1,571	1,750	1,683	1,292	1,395	1,395	1,550	
5	-0,599	1,625	0,543	0,798	1,012	1,207	1,421	1,596	1,819	2,140	4,600	1,429	1,383	
6	-1,244	-0,282	0,385	0,608	0,893	1,050	1,378	1,468	1,643	1,836	2,010	0,874	1,106	
7	-3,676	-0,739	0,118	0,469	0,743	0,938	1,128	1,309	1,520	1,681	1,894	2,153	1,156	
8	1,935	0,755	0,568	0,431	0,525	0,857	1,002	1,183	1,366	1,594	1,734	1,923	1,013	
9	5,070	-0,765	-2,034	0,376	0,298	0,773	0,897	1,080	1,303	1,432	1,709	1,796	0,916	
10	5,922	-2,370	-2,008	0,094	0,250	0,646	0,816	0,997	1,167	1,320	1,506	1,293	0,856	

« CENTROIDES R » POUR LA TRANSITION B $2\Sigma^+$ — A $2\Sigma^+$ DE OH

v''	v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1,386	1,425	1,466	1,513	1,565	1,624	1,691	1,770	1,867	1,994	2,156	—
1	1,377	1,414	1,454	1,497	1,545	1,599	1,657	1,718	1,785	1,857	1,937	2,087

« CENTROIDES R » POUR LA TRANSITION B $2\Sigma^+$ — X $2\Pi_i$ DE OH

v''	v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	1,333	1,365	1,399	1,436	1,476	1,520	1,568	1,620	1,679	1,744	1,817	1,904	1,987	2,008
1	1,327	1,357	1,391	1,427	1,465	1,507	1,552	1,602	1,656	1,713	1,770	1,841	1,911	1,987

« CENTROIDES R » POUR LA TRANSITION C $2\Sigma^+$ — A $2\Sigma^+$ DE OH

v''	v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1,813	1,835	1,858	1,883	1,910	1,938	1,968	1,998	2,031	2,067	2,108	—
1	1,797	1,816	1,837	1,859	1,882	1,905	1,929	1,953	1,974	1,997	2,028	2,128
2	1,782	1,800	1,819	1,838	1,858	1,879	1,899	1,919	1,937	1,952	1,972	2,060
3	1,770	1,785	1,802	1,820	1,838	1,856	1,874	1,891	1,906	1,918	1,936	2,026

« CENTROIDES R » POUR LA TRANSITION C $2\Sigma^+$ — X $2\Pi_i$ DE OH

v''	v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	1,758	1,774	1,792	1,811	1,832	1,855	1,879	1,904	1,931	1,960	1,992	2,026	2,065	2,108
1	1,747	1,762	1,778	1,796	1,815	1,835	1,857	1,879	1,902	1,926	1,951	1,976	2,005	2,038
2	1,738	1,751	1,766	1,782	1,800	1,818	1,837	1,857	1,878	1,899	1,920	1,940	1,966	1,996
3	1,730	1,742	1,755	1,770	1,786	1,802	1,820	1,838	1,857	1,876	1,894	1,911	1,936	1,966

APPENDICE II

FACTEURS DE FRANK-CONDON ET " CENTROIDES R " POUR LES TRANSITIONS ÉLECTRONIQUES DE OD

CONSTANTES UTILISÉES

	ÉTAT	ω_e	$\omega_e X_e$	r_e
	$X^2\Pi$	2720,9	44,2	0,9699
	$A^2\Sigma^+$	2319,9	52,0	1,0123
	$B^2\Sigma^+$	684,3	55,67	1,80

FACTEURS DE FRANK-CONDON POUR LA TRANSITION $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ DE OD

v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
v'												
0	8,7383-1	1,1917-1	6,7874-3	1,9979-4	2,6497-6	1,2542-8	4,3601-9	6,3732-9	2,0210-9	1,1721-9	3,0979-9	3,0651-10
1	1,1425-1	6,3100-1	2,3034-1	2,3301-2	1,0440-3	1,8068-5	1,2669-8	4,9294-7	1,4232-7	8,4813-8	2,3312-7	2,2454-8
2	1,0847-2	2,0967-1	4,0340-1	3,2023-1	5,1866-2	3,2289-3	4,5605-5	6,4884-6	3,7270-6	2,2892-6	6,1411-6	5,7677-7
3	9,6055-4	3,4761-2	2,7213-1	2,1208-1	3,7381-1	9,1282-2	6,9129-3	3,2047-5	1,9083-5	2,7175-5	7,1740-5	6,5607-6
4	8,7666-5	4,6845-3	7,0752-2	2,9191-1	7,4980-2	3,7306-1	1,3220-1	1,2067-2	2,5379-4	2,5286-4	3,7159-4	3,1133-5
5	8,8823-6	5,9860-4	1,3721-2	1,1266-1	2,6844-1	6,3702-3	3,1621-1	1,7786-1	2,9600-2	4,2178-3	1,1360-3	4,2026-5
6	1,0526-6	8,0581-5	2,3573-3	3,0488-2	1,5081-1	2,0251-1	8,1526-3	2,5385-1	2,5895-1	6,9135-2	7,9253-3	1,3875-4
7	1,5711-7	1,2031-5	4,0294-4	7,0806-3	5,3616-2	1,8195-1	1,0143-1	4,1393-2	1,7861-1	3,0137-1	9,8437-2	1,3912-2
8	3,2211-8	1,9842-6	7,7802-5	1,4704-3	1,7113-2	8,0637-2	1,8005-1	3,1616-2	1,0296-1	6,8845-2	3,0559-1	1,6362-1
9	8,5597-9	4,0086-7	1,6596-5	1,1563-4	4,9672-3	2,9651-2	1,2183-1	1,1606-1	2,6714-3	1,4253-1	1,3922-2	2,8121-1
10	2,5626-9	1,1938-7	3,3568-6	8,8664-5	1,1929-3	1,1851-2	5,2013-2	1,2679-1	6,9082-2	1,2476-2	1,3773-1	4,2340-3
11	8,6418-10	4,7402-8	6,6575-7	3,1116-5	2,5606-4	4,9122-3	1,8759-2	8,8573-2	9,9336-2	1,7039-2	4,7216-2	8,7852
12	3,7722-10	1,8246-8	2,1117-7	9,6934-6	7,6430-5	1,7079-3	7,8109-3	4,5904-2	8,5369-2	6,3939-2	1,2184-7	8,7326-2

FACTEURS DE FRANK-CONDON POUR LA TRANSITION $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ DE OD

v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
v'													
0	1,0854-12	7,9515-11	2,6914-9	5,5913-8	7,9882-7	8,3345-6	6,5832-5	4,0275-4	1,9367-3	7,3870-3	2,2458-2	5,4475-2	1,0509-1
1	5,3901-12	3,7838-10	1,2200-8	2,3966-7	3,2085-6	3,1016-5	2,2372-4	1,2263-3	5,1507-3	1,6563-2	4,0324-2	7,2371-2	9,0364-2
2	1,3174-11	8,9385-10	2,7720-8	5,2068-7	6,6165-6	6,0145-5	4,0301-4	2,0193-3	7,5801-3	2,1080-2	4,2143-2	5,6640-2	4,3231-2

FACTEURS DE FRANK-CONDON POUR LA TRANSITION $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ DE OD

v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	1,8463-10	1,2986-8	4,0861-7	7,6024-6	9,3144-5	7,9216-4	4,8035-3	2,0998-2	6,6101-2	1,4789-1	2,2877-1	2,3449-1	1,5294-1
1	8,2446-10	5,4461-8	1,5907-6	2,7055-5	2,9684-4	2,1970-3	1,1121-2	3,8060-2	8,4232-2	1,0749-1	5,4560-2	1,2424-4	9,8386-2
2	1,8540-9	1,1652-7	3,2079-6	5,0800-5	5,1033-7	3,3767-3	1,4740-2	4,0988-2	6,5731-2	4,5120-2	1,2206-3	3,7908-2	8,1393-2
3	2,6796-9	1,6224-7	4,2728-6	6,4125-5	6,0270-4	3,6621-3	1,4257-2	3,3580-2	4,0701-2	1,3744-2	3,8296-3	4,1701-2	1,9259-2

« CENTROIDES R » POUR LA TRANSITION $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ DE OD

v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
v'												
0	1,003	1,185	1,339	1,498	1,714	1,921	1,237	1,421	1,373	1,382	1,396	1,394
1	0,849	1,029	1,203	1,356	1,512	1,737	-0,438	1,349	1,407	1,402	1,392	1,389
2	0,691	0,885	1,055	1,227	1,375	1,531	1,863	1,184	1,355	1,389	1,397	1,395
3	0,524	0,739	0,921	1,082	1,250	1,395	1,563	2,467	1,121	1,427	1,394	1,389
4	0,343	0,588	0,786	0,958	1,105	1,273	1,418	1,606	2,071	1,547	1,414	1,392
5	0,161	0,426	0,652	0,830	0,998	1,076	1,297	1,444	1,605	1,673	1,533	1,277
6	-0,010	0,265	0,505	0,712	0,876	1,037	1,233	1,330	1,466	1,600	1,722	2,107
7	-0,129	0,111	0,352	0,591	0,758	0,935	1,052	1,204	1,366	1,494	1,640	1,778
8	-0,131	-0,055	0,236	0,435	0,670	0,808	0,986	1,076	1,250	1,406	1,526	1,654
9	-0,066	-0,174	0,134	0,275	0,578	0,692	0,901	0,997	1,175	1,289	1,470	1,558
10	-0,039	-0,099	-0,072	0,236	0,401	0,644	0,775	0,942	1,059	1,213	1,331	1,348
11	-0,037	0,074	-0,419	0,290	0,112	0,631	0,622	0,890	0,974	1,092	1,238	1,379
12	0,050	0,128	-0,479	0,233	-0,036	0,552	0,536	0,813	0,907	1,036	3,352	1,293

« CENTROIDES R » POUR LA TRANSITION $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ DE OD

v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
v'													
0	1,326	1,349	1,373	1,398	1,425	1,454	1,484	1,517	1,551	1,589	1,629	1,672	1,719
1	1,321	1,343	1,367	1,392	1,418	1,446	1,475	1,507	1,540	1,576	1,614	1,655	1,698
2	1,317	1,339	1,362	1,386	1,412	1,439	1,468	1,499	1,531	1,565	1,602	1,641	1,680

« CENTROIDES R » POUR LA TRANSITION $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ DE OD

v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
v'													
0	1,379	1,406	1,436	1,468	1,502	1,539	1,580	1,625	1,676	1,732	1,797	1,874	1,973
1	1,371	1,398	1,427	1,457	1,490	1,525	1,563	1,605	1,650	1,699	1,745	2,556	1,949
2	1,366	1,392	1,420	1,449	1,481	1,514	1,551	1,590	1,631	1,671	1,610	1,825	1,876
3	1,362	1,387	1,414	1,443	1,474	1,507	1,541	1,578	1,616	1,646	1,777	1,785	1,810

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Sections efficaces de dissociation des molécules
et coefficients de recombinaison

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 5 juin 1963

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. ZAMANSKY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE.

